ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 SEPTEMBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

CORRESPONDANCE.

L'INSTITUT MATHÉMATIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'UNION DES RÉPUBLIQUES SOCIALISTES SOVIÉTIQUES annonce qu'une Cérémonie aura lieu le 14 septembre de cette année, pour célébrer le 70e anniversaire de la naissance et le 45e anniversaire de l'activité scientifique d'IVAN MATVEEVITCH VINOGRADOV, Correspondant de l'Académie. Un télégramme de félicitations sera envoyé.

L'Académie est informée de la réunion du 2e CONGRÈS INTERNATIONAL DE MÉDECINE CYBERNÉTIQUE, qui se tiendra à Amsterdam, du 16 au 19 avril 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Ciba Foundation. Study group nº 10. *Biological activity of the leucocyte, in honour of Professor A. Vannotti.*

DÉLÉGATIONS.

M. JOSEPH PÉRÈS est désigné pour représenter l'Académie à la réunion organisée par la ROYAL SOCIETY à Londres, le 28 septembre prochain, en vue d'une coopération plus étroite entre les Académies des différents pays.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATHIQUE. — *Sur l'évaluation des erreurs de détermination des solutions d'une classe d'équations intégrodifférentielles aux dérivées totales.* Note de M. **Demeter Mangeron** et **M. L. E. Krivochéine**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. L'intérêt croissant accordé dans ces derniers temps aux problèmes relatifs aux équations intégrodifférentielles ([1]), ([2]) et aux problèmes à la frontière pour les équations aux dérivées partielles non elliptiques ([3]), ([4]), ([5]), nous ont conduit à l'étude d'une classe d'équations intégrodifférentielles aux dérivées totales au sens de M. M. Picone ([6]), ([7]).

Nous nous proposons d'énoncer ci-dessous, dans l'ordre d'idées de l'évaluation des erreurs de détermination des solutions de quelques problèmes à la frontière, bien posés au sens de M. J. Hadamard, relatifs à une classe d'équations intégrodifférentielles, les théorèmes suivants, dont la démonstration ainsi qu'un certain nombre de détails constitueront le sujet d'une Note à paraître dans le *Bulletin de l'Institut Polytechnique de Jassy.*

2. Théorème I. — *Le problème de Goursat*

$$(1)\qquad [\mathrm{D}^i u]_{x=a} = [\mathrm{D}_i u]_{y=b} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1)$$

pour l'équation linéaire intégrodifférentielle aux dérivées totales

$$(2)\qquad \mathrm{D}^n u(x, y) - \lambda(n-1)!^2[\mathrm{A}(x, y)\,u(x, y) + \mathrm{B}(x, y)\,\mathrm{D}^r u(x, y)]$$
$$= (n-1)!^2\left[f(x, y) + \lambda\iint_{\mathrm{P}} \mathrm{E}(x, y, \xi, \eta)\sum_0^n \mathrm{F}_p(\xi, \eta)\,\mathrm{D}^p u(\xi, \eta)\,d\xi\,d\eta\right].$$

où D*u est la dérivée seconde au sens de M. M. Picone,* $\mathrm{D}u \equiv \partial^2 u/\partial x\,\partial y$, $\mathrm{A}(x, y)$, $\mathrm{B}(x, y)$, $\mathrm{E}(x, y, \xi, \eta)$, $\mathrm{F}_p(\xi, \eta)$ *sont des fonctions continues par rapport aux arguments réels* x, y, ξ, η, *non identiquement nulles dans* P_1 *et* $\mathrm{P} - \mathrm{P}_1$,

$$\mathrm{P} = \{a \leqq x;\ \xi \leqq c;\ b \leqq y,\ \eta \leqq d\}; \qquad \mathrm{P}_1 = \{a \leqq \xi \leqq x;\ b \leqq \eta \leqq y\},$$

λ *est un paramètre et* $u(x, y)$ *est la solution cherchée, ou bien son équivalent, exprimé par*

$$(3)\qquad u(x, y) = (n-1)!^{-2}\iint_{ab}^{xy} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1}\,\mathrm{S}(\xi, \eta)\,d\xi\,d\eta$$
$$\equiv (n-1)!^2\iint_{\mathrm{P}_1} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1}\,\mathrm{S}(\xi, \eta)\,d\xi\,d\eta,$$

$$(4)\qquad \mathrm{S}(x, y) - \lambda\iint_{\mathrm{P}} \mathrm{R}(x, y, \xi, \eta)\,\mathrm{S}(\xi, \eta)\,d\xi\,d\eta = \mathrm{F}(x, y),$$

où $S(x, y)$ *est la nouvelle fonction inconnue,* $R(x, y, \xi, \eta)$ *est définie par*

$$R(x, y, \xi, \eta) \equiv \begin{cases} C(x, y, \xi, \eta) + D(x, y, \xi, \eta), & (\xi, \eta) \in P_1, \\ D(x, y, \xi, \eta) & (\xi, \eta) \in P - P_1, \end{cases}$$

et $C(x, y, \xi, \eta)$, $F(x, y)$ *et* $D(x, y, \xi, \eta)$ *sont des fonctions connues, fournit, dans l'hypothèse*

$$(5) \qquad l = 1 - |\lambda_0| \max_P \iint_P |R(x, y, \xi, \eta)| \, d\xi \, d\eta > 0$$

(lorsqu'on ne connaît pas le noyau résolvant) l'évaluation

$$(6) \qquad |u(x, y) - u_s(x, y)| \leq \beta[(x-a)(y-b)]^n : [l \,.\, n!^2], \qquad (x, y) \in P,$$

où $\beta = \max |\beta(x, y, \lambda_0)|$,

$$(7) \quad \begin{cases} \beta(x, y, \lambda_0) \equiv \sum_s^0 \lambda_0^i \left[v_i(x, y) - \lambda_0 \iint_P R(x, y, \xi, \eta) v_i(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta \right] - F(x, y) \\ S(x, y) = \sum_0^\infty \lambda_0^i v_i(x, y), \\ v_0(x, y) \equiv F(x, y); \qquad v_i(x, y) \equiv \iint_P R(x, y, \xi, \eta) v_{i-1}(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta \qquad (i = 1, 2, \ldots) \end{cases}$$

et la solution exacte est donnée par

$$(8) \qquad u(x, y) = (n-1)!^{-2} \iint_{P_1} [(x-\xi)(y=\eta)]^{n-1} \sum_0^\infty \lambda_0^i v_i(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta,$$

tandis que la solution approchée considérée est définie par

$$(9) \qquad u_s(x, y) = (n-1)!^{-2} \iint_{P_1} [(x-\xi)(y-n)]^{n-1} \sum_0^s \lambda_0^i v_i(\xi, \eta) \, d\xi \, d\eta.$$

THÉORÈME II. — *Dans l'hypothèse où l'on est assuré de l'unicité et de l'existence de la solution du problème ci-dessus, sans que la condition* (5) *soit remplie, l'évaluation de l'erreur commise sur la solution est donnée par*

$$(10) \quad |u(x, y) - \overline{u}(x, y)| \leq \varpi_1(\lambda) \varpi_2(\lambda) [(x-a)(y-b)]^n : x!^2, \quad (x, y) \in P, \quad 0 \leq |\lambda| \leq h,$$

où l'on a supposé que le domaine P *est couvert d'un réseau rectangulaire* $\Delta x = h_1$, $\Delta y = h_2$,

$$(11) \qquad S(x, y) = F(x, y) + \lambda \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^s d_{ij} R(x, y, x_i, y_j) S(x_i, y_j) + \lambda S(x, y),$$

$$(12) \qquad S(x_m, y_o) = F(x_m, y_q) + \lambda \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^s d_{ij} R(x_m, y_q, x_i, y_j) S(x_i, y_j) + \lambda S(x_m, y_q)$$

et, par suite,

(13) $$S(x_i, y_j) = \alpha_{ij}(\lambda) + \sum_{m=1}^{k} \sum_{q=1}^{s} \delta_{ijmq}(\lambda)\, S(x_m, y_q),$$

$$\det \| d_{ij} R(x_m, y_q, x_i, y_j) \neq 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, x;\ j = 1, 2, \ldots, t),$$

la solution approchée du système (1), (2) *étant donnée par*

(14) $$\bar{u}(x, y) = (n-1)!^{-2} \iint_{P_1} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} \bar{S}(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta$$

$$\equiv (n-1)!^{-2} \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{s} d_{ij}\, \alpha_{ij}(\lambda) \iint_{P} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} R(\xi, \eta, x_i, y_j)\, d\xi\, d\eta$$

et

(15) $$S(x, y) = \iint_{P} R(x, y, \xi, \eta)\, S(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta - \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{s} d_{ij} R(x, y, x_i, y_j)\, S(x_i, y_j)$$

$$\equiv \gamma(x, y) + \lambda \iint_{P} R_1(x, y, \xi, \eta)\, |S(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta,$$

(16) $$|S(x, y) - \bar{S}(x, y)|$$

$$\leqq |\lambda| \max |S(x, y)| \left[1 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{s} |d_{ij}| \sum_{m=1}^{k} \sum_{q=1}^{s} |\delta_{ijmq}(\lambda)\, R(x_m, y_q, x_i, y_j) \right]$$

$$\equiv \max |S(x, y)|\, w_1(\lambda),$$

(17) $$\max_{P} |S(x, y)| \leqq w_2(\lambda), \qquad 0 \leqq |\lambda| \leqq h.$$

3. Mentionnons ici que la méthode élaborée peut fournir sans modifications essentielles l'évaluation des erreurs commises sur les solutions du problème à la frontière (2).

Enfin, l'extension des problèmes résolus est possible encore dans diverses directions parmi lesquelles les équations intégrodifférentielles

$$K[u] = f(x_1, x_2, \ldots, x_n) + \mu \int_{R} S[x_1, x_2, \ldots, x_n;\ t_1, t_2, \ldots, t_n, u(\,.\,)]\, dR,$$

où K (.) et S (.) sont des opérateurs linéaires analogues à ceux considérés par M. D. Mangeron ou bien à ceux qui en constituent la généralisation considérée par M. Yu. M. Bérézanski [5].

(1) J. V. Bykoff, *Sur quelques problèmes concernant la théorie des équations intégro-différentielles* (*Kirg. Gos. Univ.*, Frunze, 1937, 327 pages); *Sur quelques méthodes de construction des solutions des équations intégrales et intégrodifférentielles* (*Akad. Nauk Kirg. S.S.S.R.*, Frunze, 1961, 110 pages).

(2) L. E. Krivochéine, *Solution approximative de quelques problèmes relatifs aux équations intégrodifférentielles* [*Thèse d'habilitation* (*Cand. sc. phys. Math.*), Sredneasiatski Univ., Taškent, 1958].

(3) D. Mangeron, *Rend. Accad. Sc. fis., mat.*, Napoli, (4), 2, 1952, p. 1-2.

(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 94, 544 et 1022.

(5) Yu. M. Bérézanski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 122, nº 6, 1958, p. 959-962.

(6) M. Picone, *Ann. Sc. Univ. Jassy*, 1re Sect., 26, nº 1, 1940, p. 183-232.

(7) D. Mangeron, *Bull. Inst. Polyt. Jassy*, 3 (7), nos 3-4, 1957, p. 49-51.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques problèmes de Cauchy dégénérés avec des coefficients opérateurs.* Note de M. **Robert Carroll**, transmise par M. Henri Villat.

Cette Note donne des théorèmes d'existence et d'unicité pour certains problèmes de Cauchy dégénérés.

On utilise les notations de M. Lions [*voir* (1) et (2)]. Soient V et H ($V \subset H$) deux espaces de Hilbert avec V dense dans H, la topologie de V étant plus fine que celle induite par H. Les produits scalaires dans V et H sont désignés par (( )) et ( ) respectivement. Soit $(u, v) \to a(t, u, v)$ une forme sesquilinéaire continue sur $V \times V$ avec $t \to a(t, u, v) \in C'[0, b]$, $0 \leqq b < \infty$, pour $(u, v) \ni V \times V$, et $a(t, u, v) = \overline{a(t, v, u)}$. On suppose que $\{B(t)\}$ soit une famille d'opérateurs hermitiens bornés dans H avec $t \to B(t) \in \mathcal{E}'(\mathcal{L}_s(H, H))$. Soient les fonctions ψ, q (données) et ω, δ, φ, J (dépendant de ψ, q) des fonctions numériques positives continues sur $(0, b)$ dont le comportement quand $t \to 0$ sera précisé dans la suite. On prend un $s \leqq b$ et admet que ψ, φ et $q \to 0$ avec $q \in C'(0, b)$ (de telles limites signifient dans cette Note : à la limite quand $t \to 0$, sauf mention explicite du contraire).

On considère l'espace hilbertien $\mathcal{F}_s$ des fonctions u sur $[0, s]$ telles que $u(0) = 0$, $\psi u' \in L^2(H)$ et $\omega u \in L^2(V)$ avec $\| u \|_{\mathcal{F}_s}^2 = \int_0^s (\|\omega u\|^2 + |\psi u'|^2 dt$ [les dérivées sont prises au sens des distributions sur $(0, s)$ à valeurs dans H, *cf.* (3)]. Soient $\mathcal{H}_s$ l'espace des fonctions h satisfaisant aux conditions $h(s) = 0$, $(1/\psi)h \in L^2(H)$, $(1/\psi)\, h' \in L^2(H)$, $(q/\omega)\, h \in L^2(V)$ et $\mathcal{K}_s$ l'espace préhilbertien des fonctions k telles que $k = \int_0^t \varphi h\, d\xi$, $h \in \mathcal{H}_s$, avec

$$\| k \|_{\mathcal{K}_s}^2 = \int_0^s \left(\|\delta k\|^2 + \left| \frac{1}{\varphi\psi} k' \right|^2 \right) dt.$$

On pose maintenant le problème suivant. Soit

$$(1) \qquad E_s(u, k) = \tilde{E}_s(u, h) = \int_0^s \{ q a(t, u, h) + (B(t)\, u', h) - (u', h') \}\, dt.$$

Problème 1. — *On donne une fonction f avec $\psi f \in L^2(H)$ et l'on cherche une fonction $u \in \mathcal{F}_s$ telle que $\tilde{E}_s(u, h) = \int_0^s (f, h)\, dt$ pour toute $h \in \mathcal{H}_s$.*

Bien entendu, résoudre le problème 1 c'est trouver s et des espaces $\mathcal{F}_s$, $\mathcal{H}_s$ (dépendant seulement de la fonction ω connue) de manière que l'équation ci-dessus soit satisfaite. Une fois trouvée sur $[0, s]$, une solution unique

peut être étendue de façon unique à $[s, b]$ par des résultats de J. L. Lions [*voir* (2)].

Existence. — D'après le théorème de Banach-Steinhaus il suit des hypothèses sur $a(t, u, v)$ que $|a(t, u, h)| \leq c\,\|u\|.\|h\|$ et $|a'(t, u, h)| \leq c, \|u\|.\|h\|$ [*voir* (4)]. On suppose que $a(t, u, u) \geq \alpha \|u\|^2$ et pose $v = \varphi/q$; en remarquant que $(1/\varphi\psi)\,k' \in L^2(H)$ on démontre le

Lemme 1. — *Soit :*

$$\text{(i)}\quad \varphi\psi^2 \in L^\infty; \qquad \text{(ii)}\quad \omega \leq \delta; \qquad \text{(iii)}\quad \omega^2 v^2 \in L';$$

$$\text{(iv)}\quad \partial^2 \int_0^t \omega^2 v^2\, d\xi \in L'; \qquad \text{(v)}\quad \frac{1}{v}\int_0^t \omega^2 v^2\, d\xi \in L^\infty; \qquad \text{(vi)}\quad \varphi'\psi^2 \in L^\infty;$$

$$\text{(vii)}\quad \left(\frac{1}{v\delta^2} \in L^\infty; \qquad \text{(viii)}\quad \left(\frac{1}{v}\right)' \frac{1}{\delta^2} \in L^\infty,\ v' \geq 0,$$

Alors $\mathcal{H}_s \subset \mathcal{F}_s$ *algébriquement et topologiquement et*

$$(2)\quad 2\,\mathrm{Re}\,E_s(k, k) \geq \int_0^s \|\delta k\|^2 \left\{-\alpha\left(\frac{1}{v}\right)' \frac{1}{\delta^2} - \frac{c_1}{v\,\delta^2}\right\} dt + \int_0^s \left|\frac{1}{\varphi\psi} k'\right|^2 \{\varphi'\psi^2 - 2\beta\varphi\psi^2\}\, dt.$$

La formule (2) indique les propriétés requises des fonctions δ, φ et nous nous contentons ici de fournir des fonctions naturelles ayant ces propriétés sans chercher le meilleur choix. On prend

$$\varphi = \int_0^t \left(\frac{c_2}{\psi^2}\right) d\xi \quad \text{et} \quad v = \frac{1}{d_1} + \int_t^s c_3 \delta^2\, d\xi \quad \text{où} \quad \delta_1 > 0,$$

en supposant que $v \to 0$ et $v'/v \to \infty$. Alors en posant $\omega^2 = v'/v^{2-\varepsilon}$, $0 < \varepsilon < 1$, les conditions (i) à (viii) ont lieu pour s suffisamment petit et d'ailleurs $\mathrm{Re}\,E_s(k, k) \geq \Omega\,\|k\|^2_{\mathcal{H}_s}$. Ensuite on démontre facilement que $u \to E_s(u, k)\ :\ \mathcal{F}_s \to \mathbb{C}$ est continue pour $k \in \mathcal{H}_s$ fixe et évidemment $k \to L_s(k) = \int_0^s (f, h)\, dt\ :\ \mathcal{H}_s \to \mathbb{C}$ est continue. Donc en se servant d'un théorème de J. L. Lions (2), (5) on a le

Théorème 1. — *On suppose que* $v \to 0$, $v'/v \to \infty$, *et que* $a(t, u, v)$ *et* $B(t)$ *satisfont aux conditions indiquées. Pour chaque* $(\mathcal{F}_s, \mathcal{H}_s)$ *attaché à une fonction* ω *définie comme ci-dessus il existe une solution du problème I si* s *est assez petit.*

On remarque que : (ix) $(q'\psi^2/q)\int_0^t d\xi/\psi^2 \leq 1 - \varepsilon_1$ pour t petit entraîne $v'/v \to \infty$.

Unicité. — On suppose que $\tilde{E}_s(u, h) = 0$, $\forall h \in \mathcal{H}_s$. Soit $h = -\int_t^s u\,J\, d\xi$, $h' = uJ$, $J \to \infty$. On démontre que si : (*a*) $(J^2/\omega^2)\int_0^t (1/\psi^2)\, d\xi \in L'$; (*b*) $J/\omega\psi \in L^\infty$; (*c*) $(J^2/\omega^2)\int_0^t (q^2/\omega^2)\, d\xi \in L'$ ont lieu alors $h \in \mathcal{H}_s$. En posant

(*d*) $J \int_0^t 1/\psi^2 \, d\xi \in L^\infty$; (*e*) $-J'/\omega^2 = \hat{c}$, $J' \leq 0$; (*f*) $J/J' \to 0$, on a le

LEMME 2. — *Si* (*a*) *à* (*f*) *sont satisfaites et* $(q/J)'/q/J \to \infty$ *il existe* $c_4 < 0$ *tel que pour s petit*

$$(3) \quad c_4 \int_0^s |\omega u|^2 \, dt \leq \int_0^s \left\| \frac{q}{\omega} h \right\|^2 \left\{ \alpha \left(\frac{q}{J} \right)' - c_1 \left(\frac{q}{J} \right) \right\} \frac{\omega^2}{q^2} \, dt$$
$$+ \int_0^s |\omega u|^2 \left\{ -\frac{J'}{\omega^2} - \frac{\hat{\beta}}{\omega^2} \int_t^s J \, d\xi - (2\beta + t\bar{\beta}) \frac{J}{\omega^2} \right\} dt \leq 0.$$

Maintenant on prend $J' = -\hat{c}\omega^2$, $J = (\hat{c}/1 - \varepsilon)\,\rho^{\varepsilon - 1}$ et il s'ensuit que $J \to \infty$ et que (*a*), (*c*) à (*f*) ont lieu si $\rho \to 0$, $\rho'/\rho \to \infty$. D'ailleurs si (ix) reste en vigueur (*b*) est remplie. D'autre part si $Q = \lim (q' \psi^2/q) \int_0^t (1/\psi^2) \, d\xi$ existe on aura $(q/J)'/q/J \to \infty$ (on remarque qu'il résulte aussi de cela que $Q \geq 0$ de nécessité). On démontre le

THÉORÈME 2. — *On suppose que* $Q = \lim q'\psi^2/q \int_0^t (1/\psi^2) \, d\xi$ *existe et que* $q \geq \left[\int_0^t (d\xi/\psi^2) \right]^{1-\varepsilon_1}$, $0 < \varepsilon_1 < 1$. *Alors il existe des fonctions* $\omega \to \infty$, $\omega \notin L^2$, *telles que le problème* 1 *ait une solution unique pour s assez petit* [*sous les hypothèses données pour* $a(t, u, h)$ *et* $B(t)$].

On remarque que si $Q > 0$ on a $q \leq \left[\int_0^t (d\xi/\psi^2) \right]^{\varepsilon_2}$, $\varepsilon_2 < 1$, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \leq 1$. Les conditions sur q et ψ peuvent être remplacées par des conditions plus faibles mais aussi plus compliquées en apparence; nous nous bornons ici à l'énoncé ci-dessus.

On peut poser le problème 1 pour $\hat{\mathcal{K}}_s$ au lieu de $\mathcal{F}_s$, $\hat{\mathcal{K}}_s$ le complément de $\mathcal{K}_s$ pour $\| \quad \|_{\mathcal{K}_s}$. On trouve alors une $\hat{u} \in \mathcal{K}_s$ par les mêmes procédés que ci-dessus. Puisque $\hat{\mathcal{K}}_s \subset \mathcal{F}_s$ il résulte du théorème 2 que $\hat{u} = u$. De plus, en utilisant la démonstration du théorème cité de M. Lions donné dans [2] on démontre le

THÉORÈME 3. — *Sous les hypothèses du théorème* 2 *la solution unique u du problème* 1 *appartient à* $\hat{\mathcal{K}}_s$ *et l'on a* $\|u\|_{\hat{\mathcal{K}}_s} \geq c \left(\int_0^s |\psi f|^2 \, d\xi \right)^{1/2}$.

Ces résultats généralisent sous quelques rapports certains des résultats de M. Krasnov [6].

(1) J. L. LIONS, *Tech. Reports* 1-3, University of Kansas, 1957.
(2) J. L. LIONS, *Rend. Sem. Mat. Fis. di Milano*, 28, 1959.
(3) L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1957, p. 1-141; 8, 1958, p. 1-209.
(4) J. L. LIONS et B. MALGRANGE, *Math. Scand.*, 8, 1960, p. 277-286.
(5) J. L. LIONS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3028.
(6) M. L. KRASNOV, *Mat Sbornik*, 49, (91), 1959, p. 29-84.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Essai d'interprétation de l'influence de la pression sur le module de rigidité de deux verres irradiés aux neutrons.* Note de M. **Jean Paymal** et Mlle **Christiane Susse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons précédemment indiqué [1], que l'irradiation neutronique de deux verres au bore modifiait la pente β des droites [2] traduisant l'influence de la pression sur le module de rigidité des verres; nous proposons ici une explication de ces modifications à partir des changements structuraux subis par ces matériaux.

Rappelons [3] qu'on attribue aux trajectoires des particules une région dite « zone chaude » correspondant à des chocs inélastiques et une région dite « zone de déplacement » ou « zone de trempe » dans laquelle une grande proportion des atomes a été éjectée (*fig.* 1). Cette dernière pourrait être entourée d'une zone de compaction [4]. Les valeurs initiales de β pour les deux verres ($-1,0.10^{-11}$ deg^{-1}.cm^2 pour le pyrex et $-0,20.10^{-11}$ deg^{-1}.cm^2 pour le verre au plomb) sont, comme pour la silice ($-1,03.10^{-11}$ deg^{-1}.cm^2) [5] négatives alors que β est positif pour tous les corps cristallisés. Cette anomalie semble liée à une structure ouverte comme l'anomalie de compressibilité de la silice [6]. La valeur algébrique de β refléterait le caractère plus ou moins ouvert de la structure.

1. *Verre pyrex.* — L'augmentation rapide en fonction de la dose (*fig.* 2) de la valeur algébrique de β constatée à des doses inférieures à $0,1.10^{18}$ n.cm^{-2} semble être imputable aux zones chaudes où il y aurait formation à la fois de nouvelles liaisons et d'une répartition métastable des cations alcalins, laquelle jouerait un rôle similaire à celui des interstitiels dans les métaux irradiés [7]. De cette nouvelle répartition des cations, il résulterait une augmentation des interactions à courte distance et par suite une augmentation de β; rappelons en effet que les dérivées des constantes élastiques par rapport à la pression sont beaucoup plus sensibles que ces constantes elles-mêmes à de telles interactions [8].

Pour des doses plus grandes que $0,5.10^{18}$ n.cm^{-2}, β garde une valeur nettement supérieure à sa valeur initiale; cela indique pour le verre irradié une structure plus compacte, ce qui est en accord avec les conclusions d'une étude précédente [9] sur le poids spécifique et le module d'élasticité de ces mêmes verres.

La régression de β entre 0,1 et $0,2.10^{18}$ n.cm^{-2} peut être interprétée comme une diminution du volume de verre dont l'état est celui des zones chaudes au profit de celui des zones de compaction.

2. *Verre au plomb.* — Comme la température de recuisson du verre au plomb (460°) est inférieure à celle du pyrex (550°), on peut supposer que la température des zones chaudes n'a pas la même action dans les deux

verres considérés ; en particulier, il pourrait y avoir dans ces zones, formations de liaisons dans le pyrex et ruptures de liaisons dans le verre au plomb.

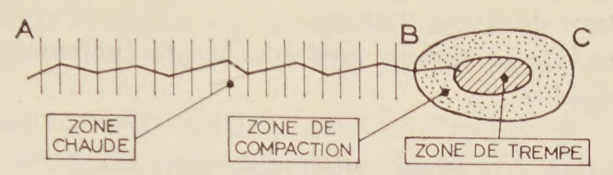


Fig. 1. — Représentation schématique des zones correspondant aux différents effets de l'irradiation.

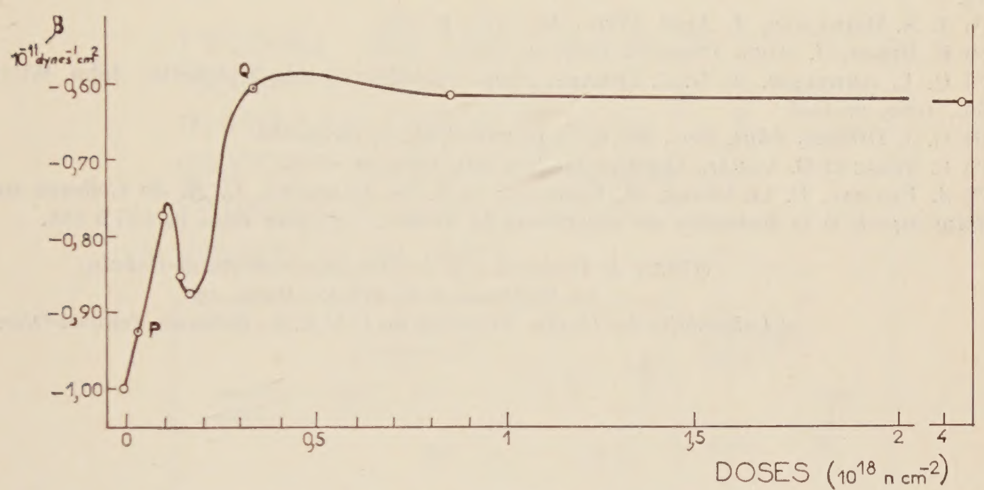


Fig. 2. — Verre pyrex. Variation du coefficient de pression β du module de rigidité en fonction de la dose d'irradiation.

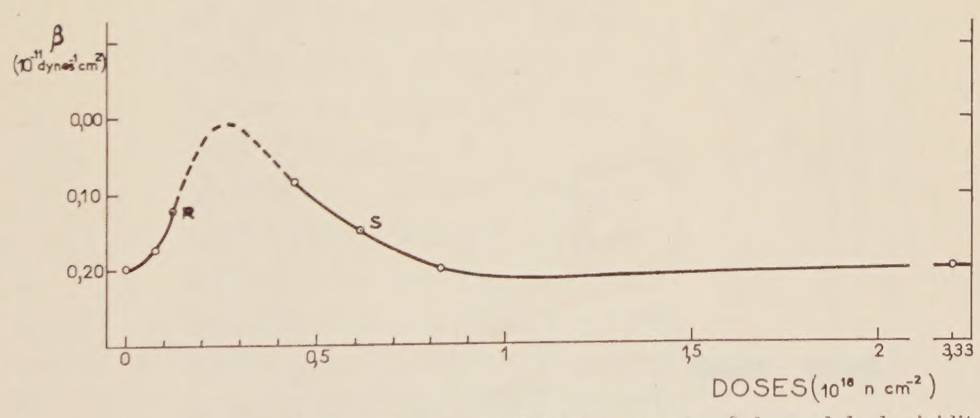


Fig. 3. — Verre au plomb. Variation du coefficient de pression β du module de rigidité en fonction de la dose d'irradiation.

Pour des doses d'irradiations croissantes, les variations de β (*fig.* 3) refléteraient les modifications suivantes :

1° destruction de certaines liaisons et apparition de cations en des positions métastables ;

2° remise en place des cations sous l'influence de la pression des zones de déplacements et sans doute restauration partielle des liaisons détruites;

3° modification de la configuration générale due aux zones de déplacements (structure de verre trempé).

Ces différentes interprétations rendent compte également des variations du module de rigidité (1).

(1) G. Susse et J. Paymal *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 792.

(2) β, dérivée du module de rigidité par rapport à la pression.

(3) G. J. Dienes et G. H. Vineyard, *Radiation effects in solids*, Interscience Publishers 1957.

(4) J. A. Brinkman, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 961.

(5) F. Birch, *J. Appl. Phys.*, 8, 1937, p. 129.

(6) O. L. Anderson et G. J. Dienes, *Non Crystalline Solids*, Fréchette, John Wiley Publ., 1960, p. 449.

(7) G. J. Dienes, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 228 et 87, 1952, p. 666.

(8) C. Susse et B. Vodar, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3825.

(9) J. Paymal, P. le Clerc, M. Bonnaud et S. de Bonnery, *C. R. du Colloque sur certains aspects de la dosimétrie des rayonnements*, Vienne, 7-11 juin 1960, p. 555 à 566.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,
52, boulevard de la Villette, Paris, 19e
et Laboratoire des Hautes Pressions du C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge à haute résolution dans la région 1,65 μ pour les molécules de symétrie* C_{3v}. Note (*) de M. **Jacques Chaventon**, présentée par M. Jean Lecomte.

A l'aide d'un montage spectrographique à réseau du type Ebert-Fastie nous avons atteint une résolution de 60 000 dans la région de 6 000 cm^{-1}. Nous montrerons expérimentalement l'existence d'une bande parallèle et d'une bande perpendiculaire correspondant au premier harmonique

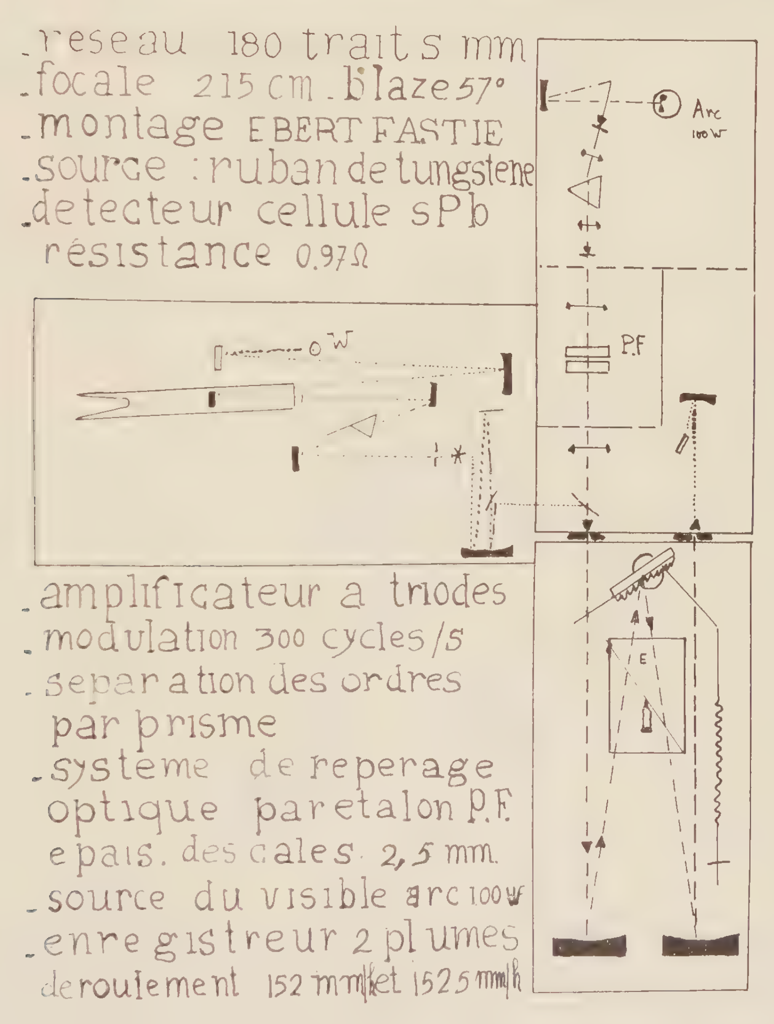


Fig. 1.

de la vibration asymétrique de valence du groupement méthyle dans les composés analogues aux dérivés monohalogénés du méthane : l'acétonitrile, le méthylacétylène.

Les caractéristiques du montage sont données par la figure 1. La figure 2

présente la résolution obtenue pour la branche centrale de la bande $2\nu_4$ perpendiculaire de ICH_3.

Résultats obtenus :

	Centre des bandes	
	$2\nu_6$ $CH_3—C\equiv CH$.	$2\nu_5$ $CH_3—CN$.
Composante parallèle	5 917,0	6 007,1
» perpendiculaire	5 952,7	5 966,9

La figure 3 donne les bandes perpendiculaires et parallèles ainsi que les positions des raies en cm^{-1} pour le vide.

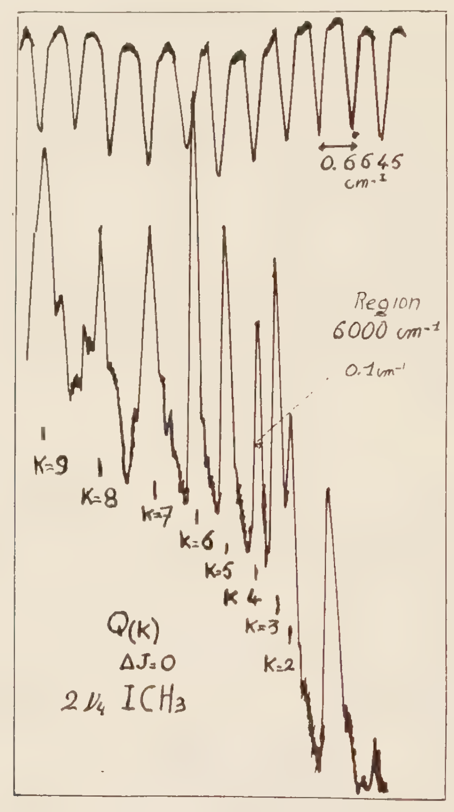


Fig. 2.

La détermination de $B' + B''$ conduit pour $CH_3—C\equiv CH$ à une valeur de $B' = 0{,}2829\ cm^{-1}$ inférieure à $B'' = 0{,}2848\ cm^{-1}$, ce qui indique un léger accroissement de I_B au cours de la vibration comme pour les dérivés monohalogénés du méthane. Pour $CH_3—CN$ la détermination de $B' + B''$ conduit à une distance X-C qui se place sur la courbe exprimant les distances X-C en fonction de la masse X des différents motifs X (*fig.* 4). l'existence de bandes perpendiculaires nettement distinctes des bandes parallèles pour toutes les dérivés du type XCH_3 de symétrie C_{3v} étudiés jusqu'ici semble confirmer l'existence d'un phénomène de perturbation

vibrationnelle commun à toutes les molécules pour l'harmonique considérée. Cette perturbation systématique semble permettre d'éliminer parmi les

Fig. 3.

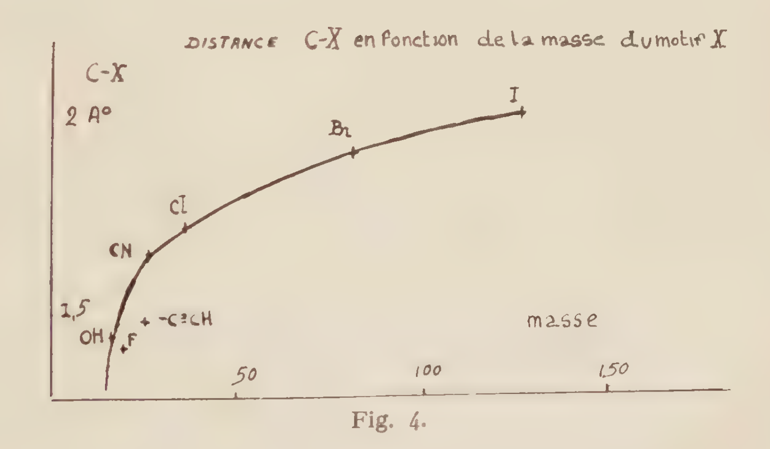


Fig. 4.

niveaux réagissant ceux où interviennent les vibrations C-X dont la fréquence varie beaucoup d'un substituant à X à un autre.

(*) Séance du 16 août 1961.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sections efficaces de l'oxygène 16 pour la production de carbone 14 par des protons de hautes énergies.* Note de M. **Murry A. Tamers** et Mme **Georgette Delibrias**, transmise par M. Francis Perrin.

Des cibles d'eau ont été irradiées entre 0,05 et 2,7 GeV afin de déterminer les sections efficaces pour la réaction ^{16}O (p, 3 p) ^{14}C. Les mesures de ^{14}C ont été effectuées à l'aide d'une installation de datage; les valeurs de section efficace trouvées sont constantes : 2,3 ($\pm$ 0,5) mb et permettent de prévoir des quantités mesurables de cet isotope dans les météorites pierreuses.

En vue d'évaluer la production de ^{14}C par les protons cosmiques de haute atmosphère et de rechercher si des quantités mesurables de ^{14}C pourraient être formées dans les météorites, nous avons déterminé la section efficace de la réaction ^{16}O (p, 3 p) ^{14}C.

Les expériences ont été effectuées à l'aide de cibles d'eau distillée, irradiées par des protons de hautes énergies.

Les irradiations par des protons de 150 MeV ont été effectuées en faisceau externe, au synchrocyclotron d'Orsay et à une distance de 80 cm de la sortie du faisceau. La cible d'eau était contenue dans un récipient cylindrique, en pyrex, de 35 cm de diamètre et de 20 mm d'épaisseur.

Pour les irradiations aux protons d'énergie 2,7 GeV, l'eau distillée était contenue dans un récipient en aluminium; cette cible a été irradiée en faisceau interne au synchrotron « Saturne » à Saclay.

Des cibles de différentes longueurs ont été utilisées afin d'apprécier, à haute énergie, la contribution des protons secondaires à la formation de carbone 14. Dans la limite de reproductibilité de nos mesures, cette contribution n'a pas pu être mise en évidence.

L'intensité du faisceau de protons incidents a été évaluée à l'aide d'un moniteur constitué par une feuille d'aluminium mince, en mesurant le sodium 24 produit par la réaction (p, 3 pn) dans ^{27}Al. Les sections efficaces pour cette réaction sont données dans le tableau ci-après.

Après irradiation, l'extraction du radiocarbone a été effectuée directement dans la cible de verre : un barbottage lent d'oxygène dans l'eau chauffée entraîne les gaz dissous à travers de l'oxyde de cuivre, pour oxyder le CO en CO_2, puis à travers une solution d'ammoniaque. L'eau de la cible est ensuite évacuée par distillation; après quoi le verre est chauffé vers 400°C, sous atmosphère d'oxygène de façon à récupérer en CO_2 le ^{14}C qui peut être présent sous forme de carbone élémentaire; on a ajouté comme entraîneur 0,5 g d'anthracite qui est ainsi brûlé et tout le gaz carbonique est récupéré quantitativement dans la solution d'ammoniaque.

Dans le cas du récipient en aluminium, l'eau est transférée dans un récipient en verre; la paroi d'aluminium est rincée à l'ammoniaque et l'extraction du carbone est ensuite effectuée comme précédemment.

Les quantités de ^{14}C ainsi obtenues sont mesurées sous forme de CO_2, dans un compteur proportionnel à faible mouvement propre utilisé par ailleurs pour les datages archéologiques [1].

Les sections efficaces trouvées sont présentées dans le tableau ci-dessous. Ces valeurs sont données avec une précision de $\pm$ 25 %.

Énergie des protons-incidents.	$^{16}O(p, 3p)^{14}C$ section efficace (mb).		Longueur des cibles (mm).	$^{27}Al(p, 3pn)^{24}Na$ sections efficaces utilisées (mb).
2,7 GeV	2,5	2,2	40	10,5
2,7 »	1,9		40	
2,7 »	2,6		20	
150 MeV	1,8	1,8	20	9,3
150 »	1,5		20	
150 »	2,1		20	
90-110 MeV	2,8		20	10,7 (115 MeV)
64- 82 »	2,6		20	10,5 (85 »)
44- 60 »	2,2		20	6,8 (65 »)
35- 47 »	1,0		10	3,9 (55 »)

Suivant les indications de E. L. Fireman et F. S. Rowland [2] une correction de 10 % a été appliquée à la valeur de la section efficace mesurée à 2,7 GeV afin de tenir compte de l'effet des neutrons secondaires sur le moniteur d'aluminium.

Cette valeur de section efficace peut être utilisée pour estimer les quantités de ^{14}C formé dans les météorites pierreuses par l'action des protons cosmiques; l'oxygène est en effet le constituant le plus abondant dans les chondrites. Par comparaison avec les résultats obtenus concernant la teneur en T des météorites [2], [3], on peut s'attendre à trouver une quantité de ^{14}C qui est de l'ordre de 3 désintégrations par minute dans 100 g de météorites pierreuses, à l'époque de leur chute sur la Terre. On peut ainsi envisager de procéder à des mesures d'âge ou de flux intégré, sur plusieurs millénaires, de protons primaires dans le système solaire.

(1) M. T. Perquis, G. Delibrias et B. David, *B.I.S.T., C.E.A.*, 11, 1956.
(2) E. L. Fireman et F. S. Rowland, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 780.
(3) L. Currie, W. Libby et R. Wolfgang, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1557.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rectification au sujet d'une Note antérieure* [1]. Note (*) de M. **Éli Ruckenstein**, transmise par M. Gustave Ribaud.

De l'équation (10) jusqu'à l'équation (11) inclusivement le texte de la Note [1] doit être remplacé par le texte suivant :

$$\text{(10)} \qquad \mathrm{L}\,dx = \mathrm{V}\,dy = -\mathrm{N}_1\,a\,dz + \frac{q_\mathrm{L}}{l}\,ay^\star\,dz = -\mathrm{N}a\,dz,$$

où a représente la surface de contact entre les phases par unité de hauteur, z la distance jusqu'à la base de la colonne, L le débit molaire du liquide, V le débit molaire de la vapeur, $y^\star$ l'ordonnée de la courbe d'équilibre correspondant à l'abscisse x et q_L la quantité de chaleur transmise au liquide par conductivité, par unité de surface dans l'unité de temps. Dans ces équations, on a considéré que la quantité de chaleur q_L produit une vaporisation dans la masse du liquide et que $l_2 \approx l_1 = l$. L et V sont constantes le long de la colonne, $q_\mathrm{L} \approx -q$, et N_1 peut être calculé en première approximation avec les équations (7) et (8).

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) E. Ruckenstein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2223.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarque sur la constante d'Eötvös.* Note (*) de MM. **Jean-François Joliet** et **Michel Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

Comme d'autres constantes physiques, la constante d'Eötvös (K = 2,1) paraît liée aux dimensions de la molécule. Dans le cas des chaînes normales : $C_nH_{2n+1}X$, cette constante tend vers une valeur très voisine de $0,34\,n^{2/3}$, c'est-à-dire croît indéfiniment avec n.

Bien qu'un tel sujet soit aujourd'hui désuet, il ne nous paraît pas inutile de signaler une relation simple expérimentale qui, s'appliquant aux paraffines et aux séries homologues linéaires, montre, comme l'avait remarqué Jeager, que la constante d'Eötvös croît avec le nombre d'atomes de carbone.

La relation d'Eötvös

$$(1)\qquad \frac{d\left(V^{\frac{2}{3}}\gamma\right)}{dT} = -K$$

peut s'écrire

$$(2)\qquad V^{\frac{2}{3}}\gamma\left(\frac{2}{3}\,\frac{1}{V}\,\frac{dV}{dT} + \frac{1}{\gamma}\,\frac{d\gamma}{dT}\right) = -K \qquad \text{ou} \qquad V^{\frac{2}{3}}\gamma\left(-\frac{2}{3}\,\frac{1}{\rho}\,\frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{\gamma}\,\frac{d\gamma}{dT}\right) = -K.$$

Le volume molaire V croît proportionnellement à n; par conséquent si, pour n infini, ρ, $d\rho/dT$, γ et $d\gamma/dt$ tendent vers des limites qui n'annulent pas la parenthèse, K doit tendre vers une valeur de la forme $An^{2/3}$.

Nous avons montré (¹) qu'au point de fusion, le volume molaire V_F est donné par la relation

$$V_F = 17,87\,n + 6,$$

où 17,87 cm³ est le volume d'encombrement du groupement CH_2. $V_F^{2/3}$ tend donc vers $17,87^{2/3}n^{2/3}$ et la densité vers $14,026/17,87 = 0,785$.

On sait, d'autre part, qu'au voisinage du point de fusion, $d\rho/dT$ tend vers 582.10^{-6}. La courbe expérimentale qui représente γ_F en fonction de n, pour $n \geq 5$, est lentement décroissante (*fig.* 1). Quand n croît, γ_F tend vers une limite comprise entre 25 et 27 dynes/cm.

La figure 2, qui représente $d\gamma/dT$ en fonction de n, a une allure exponentielle et tend vers 0,06 dynes/cm/degré. On peut d'ailleurs retrouver sensiblement cette limite si l'on admet que, pour les paraffines, $d\gamma/dT$ est pratiquement constant dans un assez large intervalle de température allant de leur température de fusion θ_f à la température de fusion limite θ_F (comprise entre 130 et 140°C) des séries homologues linéaires.

A une température donnée (²), les tensions superficielles des composés linéaires $C_nH_{2n+1}X$ obéissent à la loi de convergence de Timmermans

et tendent vers une limite commune qui, à 30°C, est 32 ± 0,2 dynes/cm. Dans ces conditions,

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{32,5 - 26}{105} = 0,062.$$

Bien entendu, on suppose qu'à 30°C, ces composés se trouvent à l'état liquide. En réalité, à cette température, à partir de $n = 19$, les paraffines sont cristallisées; mais, à 140°C, elles sont à l'état liquide et la courbe qui représente γ en fonction de n correspond à une réalité physique.

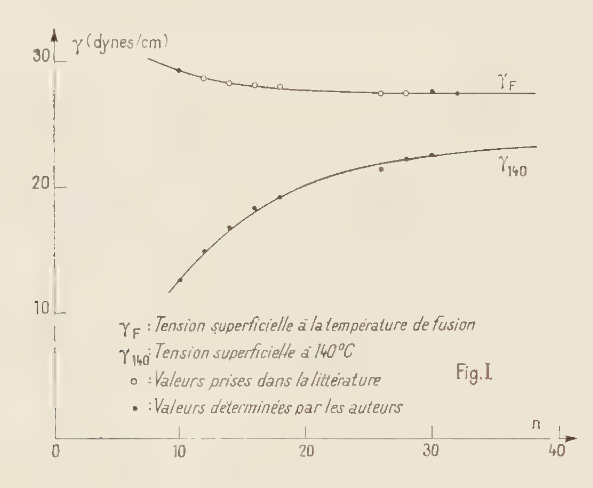


Fig. I

Portons ces valeurs expérimentales relatives aux longues chaînes

$$\left(V_F^{\frac{2}{3}} \to 17,87^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}; \quad \gamma_F = 26 \pm 1; \quad \frac{d\gamma}{dT} = 0,062 \pm 0,005; \quad \rho_F = 0,785; \quad \frac{d\rho}{dT} = 0,000\,582; \quad \theta_F = 135 \pm 5°C\right)$$

dans la relation (2). On trouve $K \# 0,34 n^{2/3}$.

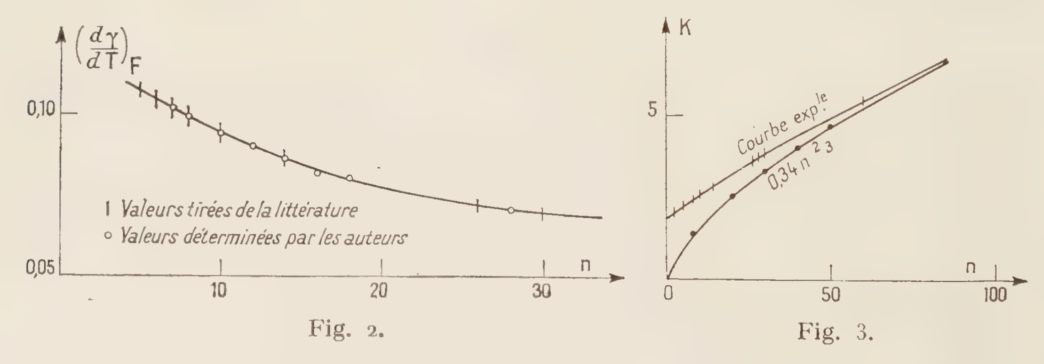


Fig. 2. Fig. 3.

La courbe qui représente les valeurs expérimentales de K en fonction de n doit donc tendre asymptotiquement vers la courbe : $K' = 0,34\, n^{2/3}$. La figure 3 semble confirmer cette conclusion.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) J.-F. Joliet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1776.

(2) J.-F. Joliet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 322.

(*Collège Scientifique Universitaire de Limoges.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures des chaleurs spécifiques vraies au microcalorimètre E. Calvet.* Note (*) de MM. **Édouard Calvet** et **Camille Dutheil**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons refroidi par effet Peltier divers échantillons liquides et solides placés dans un microcalorimètre E. Calvet et nous avons mesuré, d'une part l'abaissement de température, d'autre part la quantité de chaleur emmagasinée puis restituée par l'échantillon lorsqu'on cesse de produire l'effet thermique.

Mesure de l'écart de température entre le contenu de l'enceinte interne et le bloc calorimétrique. — Dans une Note précédente [1] l'un de nous a montré que l'emploi de l'effet Peltier pour chauffer ou refroidir la cellule laboratoire présente l'avantage d'assurer l'uniformité de la température dans l'enceinte interne lorsque le régime permanent est établi et aussi de supprimer la chute thermique entre les soudures externes et la paroi des alvéoles du bloc à température uniforme contre laquelle elles s'appuient.

Dans ces conditions, les couples détecteurs mesurent correctement la différence de température $\Delta\theta$ entre le bloc et le contenu de l'enceinte interne. Celle-ci peut être calculée à partir de la déviation D du spot du galvanomètre placé dans le circuit détecteur et des caractéristiques de ce circuit : R, sa résistance; n, nombre de couples détecteurs; ε, pouvoir thermoélectrique d'un couple; σ, sensibilité du galvanomètre mesurée en ampères pour une déviation de 1 mm sur une échelle placée à 1 m du miroir,

$$\Delta\theta = \frac{R\sigma D}{n\varepsilon}.$$

Ce qui est très remarquable, c'est qu'à l'équilibre, $\Delta\theta$ ne dépend pas du contenu de la cellule laboratoire constituant l'enceinte interne; cela est dû au fait suivant : les fuites thermiques provenant de l'enceinte interne ont lieu uniquement par les parois de cette enceinte recouverte de thermocouples.

La figure ci-dessous représente les thermogrammes obtenus avec un même courant Peltier dans le cas d'une cellule vide a et dans celui d'une cellule contenant 10 g d'eau b.

Mesure de la quantité de chaleur Q emmagasinée par l'échantillon étudié lorsque sa température diffère de $\Delta\theta$ de celle du bloc. — Pour l'évaluer, nous enregistrons la déviation du galvanomètre au cours du régime permanent obtenu par chauffage (ou refroidissement) créé par l'effet Peltier constant; puis, nous coupons cet effet Peltier. Le retour au zéro expérimental inscrit sur le thermogramme limite avec l'axe de ce zéro une aire S qui est propor-

tionnelle à la quantité de chaleur restituée par le contenu de l'enceinte interne. Lorsque l'enceinte interne est vide, on a

$$Q_0 = KS_0 = \mu \Delta\theta,$$

μ étant la capacité calorifique de l'enceinte interne vide.

Lorsqu'on introduit dans cette enceinte interne un échantillon de capacité calorifique *mc*, on a

$$Q = KS = (mc + \mu)\,\Delta\theta,$$

la valeur *de* $\Delta\theta$ *étant indépendante du contenu de la cellule*, on déduit

$$C = \frac{K(S - S_0)}{m\,\Delta\theta} = K\frac{(S - S_0)}{m D}\,\frac{n\varepsilon}{R\sigma} = A\,\frac{S - S_0}{m D}.$$

THERMOGRAMME
a : cellules vides
b : cellules pleines

débit thermique en cal/h

1
0.5
0
a
b
0 1 2 3 0 1 2 3 4
temps en h

La constante K est déterminée par l'étalonnage en déviation du microcalorimètre. Nous avons utilisé pour cela une aiguille de radium dont le débit thermique avait été préalablement soigneusement évalué.

Avantage de cette méthode. — 1° La température de la cellule témoin reste invariable et son seul rôle est celui d'une tare fixe. Dans ces conditions, il n'est plus nécessaire de réaliser avec rigueur deux éléments microcalorimétriques jumelés identiques au point de vue thermique et électrique. On réalise avec deux éléments un peu différents, quelque chose d'analogue à une double pesée.

2° La différence de température $\Delta\theta$ et la quantité de chaleur restituée Q sont directement accessibles sur un même thermogramme.

La méthode précédemment décrite ([1]) présente cependant l'intérêt de fournir directement la différence d'aire $S - S_0$.

Précision des mesures. — Les thermogrammes sont très reproductibles. La précision des mesures est limitée par l'évaluation des aires S et S_0 et par la connaissance du pouvoir thermoélectrique ε; on peut compter sur une précision de l'ordre de 1 %.

On remarquera que l'utilisation d'un échantillon témoin tel que l'eau dont on connaît parfaitement la chaleur spécifique, permet la détermination de la constante A à une température définie.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) E. Calvet et N. Tikhomiroff, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3952.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., Marseille.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une relation entre le potentiel d'oxydoréduction des quinones et les énergies des orbitales moléculaires mises en jeu dans le transport d'électrons.* Note de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que, dans une série de quinones apparentées, l'évolution du potentiel d'oxydoréduction est parallèle à celle du gain d'énergie de résonance accompagnant le passage de la quinone à l'hydroquinone, cette corrélation découlant de l'équation qui relie le potentiel à la variation d'énergie libre au cours de l'oxydoréduction ([1]).

Nous montrons ici qu'il est également possible d'établir une corrélation entre les potentiels d'oxydoréduction et d'autres indices énergétiques des systèmes quinone-hydroquinone plus directement caractéristiques du déplacement des électrons. Il s'agit là d'une double corrélation entre le potentiel et, d'une part l'énergie de la plus haute orbitale occupée (p. h. o. o.) de l'hydroquinone, et d'autre part, l'énergie de la plus basse orbitale libre (p. b. o. l.) de la quinone.

La première partie du tableau I donne, pour les substances représentatives de la série des *para*-quinones, les valeurs du potentiel E^0 et celles des orbitales en question calculées selon l'approximation de Hückel de la méthode des orbitales moléculaires ([2]). On constate que *lorsque le potentiel croît, la plus basse orbitale libre de la quinone s'abaisse et, en même temps, la plus haute orbitale occupée de l'hydroquinone s'abaisse également.*

L'examen de la deuxième partie du tableau I, qui se rapporte à l'effet de différents substituants placés dans la même position du squelette naphtoquinonique, montre que la double corrélation indiquée se maintient même pour des variations très faibles de structure. Enfin, le tableau II montre que la corrélation est valable quel que soit le signe de la variation du potentiel induite par un substituant sur un squelette donné.

La signification de cette corrélation apparaît lorsqu'on se rappelle qu'une substance a un pouvoir donneur d'électrons d'autant plus grand que sa plus haute orbitale occupée est située plus haut, et qu'elle a un pouvoir accepteur d'électrons d'autant plus grand que sa plus basse orbitale libre est plus basse ([3]). La double corrélation constatée traduit donc le fait que si un système quinone-hydroquinone A a un potentiel d'oxydoréduction plus élevé qu'un autre système B, la quinone du système A est un meilleur accepteur d'électrons que la quinone du système B et, en même temps, l'hydroquinone du système A est un moins bon donneur d'électrons que celle du système B : il s'ensuit, par conséquent, que le

TABLEAU I.

Substance.	E^0 (25°, alcool) ([1], [2]).	p. h. o. o. de l'hydroquinone (en β).	p. b. o. l. de la quinone (en β).
	0,71	0,63	−0,23
	0,53	0,45	−0,27
	0,48	0,41	−0,33
	0,40	0,30	−0,35
	0,15	0,23	−0,44
Naphtoquinone	0,48	0,41	−0,33
CH_3-2 »	0,41	0,39	−0,34
OH-2 »	0,36	0,36	−0,38
NH_2-2 »	0,27	0,28	−0,42

TABLEAU II.

Substance.	Signe de la variation de E^0 par rapport à la benzoquinone.	p. h. o. o. de l'hydroquinone (en β).	p. b. o. l. de la quinone (en β).
Cyanobenzoquinone	+	0,65	−0,18
Benzoquinone		0,63	−0,23
Aminobenzoquinone	−	0,43	−0,30

système A oxydera le système B. Cette représentation traduit en langage électronique la convention adoptée dans la définition des potentiels standards ([4]).

(1) G. E. K. BRANCH et M. CALVIN, *The theory of organic chemistry*, Prentice Hall, New York, 1941.

(2) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1951.

(3) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 1197; *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 428.

(4) L. FIESER et M. FIESER, *Organic Chemistry*, Heath and Co, Boston, 1950.

(5) L. FIESER et M. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 491.

ÉLECTROCHIMIE. — *Deux nouveaux borures de manganèse obtenus par électrolyse ignée.* Note de Mme **Suzanne Aléonard**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Par électrolyse ignée du bain $KBF_4 + Mn_3O_4$, nous avons mis en évidence, outre la formation déjà connue de MnB, celle de Mn_2B, et l'existence de deux nouveaux borures de manganèse, de formules probables MnB_{12} (ou MnB_{10}), et MnB_4, ce dernier étant tétragonal.

La première étude du système bore-manganèse est due à Kiessling [1], [2], [3]. Si de nombreux auteurs avaient déjà signalé l'existence des deux borures MnB et MnB_2 ([4] à [10]), c'est à lui que l'on doit la confirmation de l'existence et l'étude cristallographique des quatre borures : Mn_4B orthorhombique, Mn_2B tétragonal, MnB orthorhombique [étudié simultanément par Brewer [11]] et Mn_3B_4 orthorhombique. Kiessling n'a pu confirmer l'existence du borure MnB_2 qui n'a été préparé et étudié que récemment par Aronsson [12], Binder et Post [13], et Fruchart et Michel [14]. Mais ces derniers viennent de montrer que ce borure peut évoluer en donnant Mn_3B_4 et une autre phase à laquelle ils attribuent la formule MnB_4.

Tous ces borures ont été préparés par synthèse à partir des éléments; seul MnB a été obtenu par électrolyse ignée [15].

De précédents travaux [16] ont montré la possibilité de préparer une série de borures par électrolyse d'oxydes métalliques dissous dans des mélanges fondus à base de fluoborate de potassium. Il nous a donc paru intéressant d'étudier les alliages bore-manganèse obtenus par ce procédé.

Les conditions expérimentales de nos essais sont les mêmes que précédemment [16]. Des mélanges constitués par 50 g de fluoborate de potassium, additionnés de fluorure de potassium et de quantités variables d'oxyde Mn_3O_4 ont été fondus sous argon dans un creuset de graphite. Les électrolyses ont été effectuées à la température constante de 950°. Le creuset joue le rôle d'anode et la cathode est constituée par une tige de molybdène fixée dans une électrode de graphite.

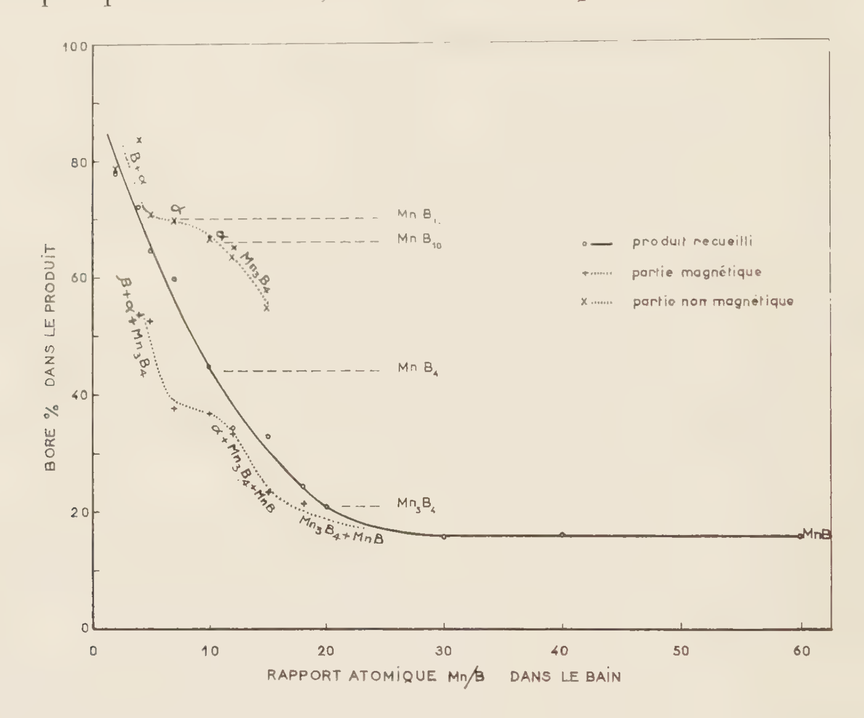
Pour une durée d'électrolyse d'une heure à intensité constante de 20 A, on observe un brusque saut de tension au bout d'un temps proportionnel à la concentration du bain en oxyde de manganèse; c'est ce que nous avons déjà observé lors de la préparation des borures de fer, nickel, cobalt, tungstène et molybdène. Mais contrairement aux essais précédents, le saut de tension ne correspond pas à l'épuisement du bain en métal, mais seulement à son épuisement en oxyde; il y aurait donc transformation partielle de l'oxyde de manganèse en sel fluoré, probablement en cours d'électrolyse. Une étude plus approfondie de ces bains est en cours.

Le produit cathodique, isolé après traitements à l'eau froide, a été soumis à l'analyse chimique. Un triage à l'aimant a permis de séparer

grossièrement les parties magnétiques et non magnétiques recueillies au cours d'un même essai : elles ont été analysées séparément et soumises à un examen cristallographique ([18]). Ce dernier montre qu'en plus des borures connus MnB et Mn_3B_4, tous deux magnétiques, deux autres borures peuvent également se former :

— l'un, que nous appellerons « phase α », toujours présent dans la partie non magnétique, soit avec Mn_3B_4, soit avec du bore en excès;

— l'autre, que nous appellerons « phase β », présent dans les produits magnétiques pauvres en bore, avec Mn_3B_4 et la phase α.



Les résultats de nos essais sont reportés sur la figure 1 où sont indiquées en fonction de la composition du bain électrolysé, la teneur en bore et la nature des différents produits obtenus.

Grâce aux diagrammes Debye-Scherrer réalisés avec le rayonnement Kα du fer, nous avons pu, en effet, isoler les raies caractéristiques de deux nouvelles phases.

Phase α : Position des raies et intensités :

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
3,65	f	2,49	m+	1,718	m
3,50	F	2,472	m+	1,666	m
2,85	m	1,820	m	1,525	m
2,68	m	1,751	m	1,484	f
2,58	m	1,728	m	1,470	f+

Ces raies sont très sensiblement celles que Michel et Fruchart attribuent à un borure MnB_4 ([14]) : d'après nos analyses chimiques, elles nous semblent

plutôt correspondre à un borure de formule MnB_{10} ou MnB_{12}, ce qui expliquerait sa structure assez complexe.

Phase β. — Il a été possible d'indexer les raies de cette phase, qui serait tétragonale, avec pour paramètres : $a = 6{,}28$ Å et $c = 8{,}38$ Å.

d (Å).	$\sin^2\Theta$ Observé.	$\sin^2\Theta$ Calculé.	*hkl.*	I.
6,30	0,02.367	0,02.375	100	m
4,39	0,04.871	0,04.750	110	m
3,90	0,06.153	0,06.085	111	m
3,10	0,09.704	0,09.500	200	m
2,79	0,11.980	0,11.875	210	m
2,51	0,14.830	0,14.840	202	m
2,33	0,17.230	0,17.215	212	m
2,03	0,22.713	0,22.710	301	m
1,870	0,26.719	0,26.715	302	f

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Chrétien et Helgorsky (17), relatifs aux borures WB_4 et MoB_4, tétragonaux, de paramètres : $a = 6{,}34$ Å et $c = 4{,}50$ Å. D'après l'analyse chimique, cette phase β pourrait être MnB_4, avec 8 mol. par maille.

Il est à remarquer que la « phase β » se trouve toujours mélangée à la « phase α » et à Mn_3B_4, ce qui pourrait s'expliquer par une « évolution » des produits comme l'ont indiqué Fruchart et Michel.

Mais il n'est pas possible de les séparer par voie chimique.

(1) R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 146-159.
(2) R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 209-227.
(3) R. Kiessling, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, p. 166.
(4) A. Binet du Jassoneix, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 1209.
(5) E. Wedekind, *Ber. d. chem. Ges.*, 38, 1905, p. 1228.
(6) E. Wedekind, *Ber. d. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 1259.
(7) J. Hoffman, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 66, 1910, p. 361.
(8) F. Heusler et E. Take, *Trans. Faraday Soc.*, 8, 1912, p. 169.
(9) R. Ochsenfeld, *Ann. Physik*, 12, 1932, p. 354.
(10) R. Hocart et M. Fallot, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1062.
(11) L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton et C. H. Dauben, *Amer. Ceram. Soc.*, 34, 1951, p. 173-179.
(12) B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1414-1418.
(13) B. Post et I. Binder, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 356.
(14) R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2953.
(15) J.-L. Andrieux, *Thèse*, Paris, 1929.
(16) S. Aléonard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 827; 1960, p. 653; 1961, p. 34.
(17) A. Chrétien et J. Helgorsky, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 742.
(18) Cet examen a été réalisé avec le concours de M. Durif.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réduction par le triphénylstannane de quelques cétones alicycliques.* Note (*) de MM. **Jacques Valade, Michel Pereyre** et **Raymond Calas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont montré que l'action du triphénylstannane sur des cétones alicycliques saturées conduisait à la réduction du groupement carbonyle. Ils ont précisé les conditions optimales de réaction et établi les bilans stériques dans le cas des méthylcyclohexanones.

Les hydrogénosilanes se fixent en présence de catalyseurs sur le carbonyle des aldéhydes et des cétones [1], suivant :

$$>C{=}O + \Sigma_3SiH \xrightarrow{\text{Cat.}} >CHOSi\Sigma_3 \qquad (I)$$

Les alcoxysilanes obtenus peuvent être transformés en alcool correspondant au dérivé carbonylé initial. La stéréochimie de cette réaction de réduction par les hydrogénosilanes a été étudiée en série alicyclique [2].

Par comparaison, nous avons envisagé l'action des hydrogénostannanes sur des cétones alicycliques saturées. Quelques résultats relatifs à des cétones éthyléniques avaient déjà été signalés [3], [4].

Les résultats que nous rapportons sont relatifs à l'action du triphénylstannane sur la cyclohexanone et les ortho, méta et paraméthylcyclohexanones.

Dans les conditions expérimentales utilisées, et à la différence des hydrogénosilanes, nous n'avons pas observé d'addition sur le carbonyle conduisant à des composés alcoxylés.

Au cours de notre étude, H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr. ont montré que $(C_6H_5)_3$ SnH réagissait avec deux cyclohexanones para substituées (méthyl- et tertiobutyl-) : les résultats qu'ils indiquent à propos de la méthyl-4 cyclohexanone sont en accord avec les nôtres [5].

Les produits de la réaction obtenus par simple chauffage pendant 5 h de $(C_6H_5)_3$ SnH et de la cétone envisagée, en l'absence de catalyseur, sont l'alcool correspondant et l'hexaphényldistannane dans des proportions en accord avec le schéma réactionnel global ci-dessous :

$$C{=}O + 2(C_6H_5)_3SnH \rightarrow >CHOH + (C_6H_5)_3Sn{-}Sn(C_6H_5)_3 \qquad (II)$$

Les opérations ont été réalisées en atmosphère d'azote sec afin de prévenir toute oxydation de $(C_6H_5)_3$ SnH, en utilisant les réactifs en quantité équimoléculaire [c'est-à-dire proportion double de cétone par rapport à l'équation (II)].

On isole à côté de l'hexaphényldistannane, de l'étain et du tétraphénylétain dans des proportions toujours faibles mais variant avec la température.

L'étude des produits liquides en chromatographie en phase gazeuse a permis d'autre part de mettre en évidence la présence de benzène dont la quantité varie également avec la température. La diminution du rendement de la réduction est liée à l'apparition de ces produits secondaires. Nous avons mis en évidence qu'ils provenaient de la décomposition thermique du réactif. En effet, un échantillon de $(C_6H_5)_3$ SnH chauffé à 150° pendant 5 h se décompose en libérant C_6H_6, $(C_6H_5)_4$ Sn et Sn. Les résultats déjà signalés à propos des trialcoylstannanes [6] permettent de penser que cette dégradation a lieu suivant l'équation

$$2(C_6H_5)_3SnH \rightarrow (C_6H_5)_4Sn + Sn + 2C_6H_6 \qquad (III)$$

L'influence de la stabilité thermique du réactif sur le rendement de la réduction a nécessité la détermination des conditions de température optimale.

Il est indispensable de se tenir entre deux limites : inférieure au-dessous de laquelle la réaction n'a lieu qu'en faible proportion, supérieure au-dessus de laquelle la décomposition du réactif concurrence fortement la réduction. Ainsi dans le cas de l'orthométhylcyclohexanone, au bout de 5 h de chauffage on obtient :

à 100° : 27 % de réduction (faible proportion de C_6H_6);
à 150° : 56 % »
à 200° : 46 % » (forte proportion de C_6H_6) .

Dans les cas envisagés, le maintien de la température à 150° pendant 5 h a donné les résultats les plus satisfaisants. Les rendements des réductions calculés d'après l'équation (II) et les bilans stériques sont résumés ci-dessous :

	Rdt (%).		
	Réduction.	Stéréochimie	
Cétone.	—	cis.	trans.
Cyclohexanone................	55	–	–
Méthylcyclohexanone :			
Ortho......................	56	39	61
Méta......................	43	83	17
Para......................	52	19	81

En ce qui concerne la cyclohexanone, on observe un rendement de 85 % en cyclohexanol lorsqu'on opère avec 5 moles de cétone pour une mole de $(C_6H_5)_3$ SnH.

Ces bilans ont été établis par chromatographie en phase gazeuse (remplissage : 30 % de glycérol sur célite; température : 100°; gaz vecteur : azote). La précision de la méthode utilisée pour ces déterminations est de l'ordre de ± 3 %. Les attributions des pics obtenus ont été réalisées à partir d'échantillons des six méthylcyclohexanols stéréoisomères.

En résumé, l'action du triphénylstannane sur les cétones saturées pro-

voque une réduction directe du carbonyle sans qu'il soit possible d'isoler un dérivé d'addition. A partir des méthylcyclohexanones on obtient des mélanges de stéréoisomères en proportions du même ordre que celles observées dans le cas des hydrogénosilanes.

(*) Séance du 4 août 1961.

(1) En particulier R. Calas et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 306.
(2) R. Calas, M.-L. Josien, J. Valade et M. Villanneau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2008. R. Calas, J. Valade et J.-C. Miléo, *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (sous presse).
(3) H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3798.
(4) J. G. Noltes et G. J. M. Van der Kerk, *Chem. et Ind.*, 1959, p. 294.
(5) H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1246.
(6) M. Lesbre et I. Serée de Roch, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 754.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un principe d'accès aux bufadiénolides.* Note de MM. **Daniel Bertin, Lucien Nédélec** et **Jean Mathieu**, présentée par M. Léon Velluz.

Alors que les cardénolides (I), caractérisés par la présence sur la position 17 du noyau stéroïde d'une γ-lactone, sont d'un accès facile par hémisynthèse, il n'en est pas de même des bufadiénolides (II) qui comportent une δ-lactone α, γ-diinsaturée. L'obtention, à titre de modèle, d'une α-pyrone substituée en 5′ par un cyclohexyle, n'a même pas pu être réalisée ([1]). En série stéroïde, la préparation d'une pyrone isomère, substituée en 4′, a été signalée ([2]), mais ce résultat n'a pas été confirmé. D'autres recherches plus récentes ont dévié vers la formation d'un cycle pentagonal ([3]).

I II

Pour réaliser une cyclisation hexagonale, nous avons mis en œuvre un dérivé présentant en bonne place un hydroxyle vinylique. La réaction de Reformatsky entre le bromacétate d'éthyle et un stérylmalonaldéhyde sous sa forme monoénolique a dès lors fourni d'emblée l'α-pyrone substituée en 5′.

III IV V

VI VII

Le malonaldéhyde stéroïde a été obtenu à partir du 3α-acétoxy 11.21-dioxo 5β-pregnane (III) ([4]), en appliquant à son acétal (IV) une réaction du type Vilsmeier-Haack. L'oxychlorure de phosphore en diméthylformamide donne accès, avec un excellent rendement, au monoéther énolique du dialdéhyde (V); ce composé, vinylogue d'un ester, peut être saponifié en milieu alcalin pour fournir l'énol (VI) (F 224-226°, $[\alpha]_D + 13°$

en éthanol), qui est directement séparé, sans isolement des intermédiaires. La condensation du bromacétate d'éthyle, en présence de zinc, a été effectuée dans le diméthylformamide qui assure une meilleure solubilisation des complexes zinciques. L'hydroxyester γ-formylé se cyclise et se déshydrate spontanément pour conduire à l'α-pyrone (VII) (F 324°, $[\alpha]_D + 24°$ en chloroforme), dont la structure est en accord avec les spectres infrarouge et ultraviolet (λ_{max} 299 mμ, $\varepsilon = 5\,500$ en éthanol).

Le dérivé 3-hydroxylé (VII) fournit par oxydation chromique la cétone en 3 (F 265-267°, $[\alpha]_D + 39°$ en chloroforme) qui, par déshydrogénation à l'aide de 2.3-dicyano 5.6-dichlorobenzoquinone ([5]), conduit au diène-1.4 correspondant (F 275 puis 293°, $[\alpha]_D + 201°$ en chloroforme).

(1) J. Fried et R. C. Elderfield, *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 566.

(2) Brevet suisse n° 236.759 du 14 juin 1941; *C. A.*, 43, 1949, p. 7054.

(3) F. Sondheimer, N. Stjernström et D. Rosenthal, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, 1280.

(4) Préparé en trois stades à partir de 3α, 21-dihydroxy 11-oxo 5β-pregna 17-ène décrit par L. H. Sarett, *J. Biol. Chem.*, 162, 1946, p. 601.

(5) G. Muller, J. Martel et Huynh-Chanh, *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (sous presse).

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris*, 7e.)

GÉOLOGIE. — *Données stratigraphiques nouvelles sur les flyschs du plateau des Gets (Haute-Savoie, France).* Note de MM. **Philippe Bernheim** et **Jean Haas**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Au Sud de Thonon-les-Bains, le col des Gets est creusé dans les flyschs qui remplissent la vasque formée dans ce secteur par la nappe de la Brèche. Après les travaux de M. Lugeon ([1]), W. Schrœder ([2]), puis F. Jaffé ([3]) ont apporté les premières données sur les flyschs de cette région. Reprenant en détail l'étude de ceux-ci dans le secteur limité par la vallée de la Manche et la vallée de Giffre, entre la pointe de Chéry et une ligne allant de la porte de Nions à Verdevant (vallée de Giffre), nous avons obtenu les résultats préliminaires suivants :

Les niveaux grossièrement bréchiques de la « Brèche supérieure » passent vers le haut à des calcaires sublithographiques (50 m environ), en petits bancs gris beige à patine gris clair, avec quelques récurrences bréchiques. Le sommet de la formation a été daté du Néocomien par W. Schrœder ([2]). Il est composé par des calcaires microbréchiques, des calcaires sublithographiques, des calcschistes à silexites et des calcschistes gréseux. Ces niveaux renferment : *Calpionella alpina*, *Calpionella elliptica*, *Stomiosphera misolensis*, *Cadosina fusca*, *Globochaeta alpina*. D'après M. Durand-Delga, qui a déterminé cette faune, l'association ci-dessus indique un âge Tithonique à Valanginien. Ce Crétacé inférieur passe vers le haut à une série d'épaisseur variable, souvent réduite, parfois inexistante, mais pouvant atteindre par endroits 60 m. Cette série, bien visible sous les chalets d'Ubble et dans le torrent du Roy, est composée par des quartzites verdâtres et sombres alternant avec des calcaires microbréchiques brun noir et des schistes noirs micacés. W. Schrœder ([2]) a cité *Globotruncana linnei* dans cette formation qui nous a fourni des Gümbelines, des Globigérines et des *Lagena*. Ces niveaux sont donc attribuables au Crétacé supérieur.

Des séries à faciès flysch reposent sur l'ensemble précédent. Ces séries offrent les faciès suivants, de bas en haut :

1. *Flysch I.* — Flysch à patine sombre, dont les séquences montrent des calcschistes, des calcaires sublithographiques en petits bancs, des schistes noirs et des microbrèches à ciment calcaire. Quelques passées schisteuses versicolores peuvent être observées très sporadiquement dans cette série. Les niveaux calcaires permettent d'attribuer à ce flysch un âge Cénomanien supérieur probable. Ils renferment en effet des *Globotruncana* (*stephani*), des *Rotalipora* (probables), des Gümbelines (détermination de M. J. Sigal, que nous remercions vivement). Les affleurements fossilifères sont situés aux points suivants : X = 931,80 ; Y = 135,16 et X = 939,23 ; Y = 135,16 (coordonnées Lambert).

2. *Flysch II.* — Flysch à dominante gréseuse, constitué par des bancs généralement massifs de microbrèche gris bleu à verdâtre, parfois très micacée, avec traces noires (débris organiques ?) à la surface des bancs. Des passées conglomératiques s'intercalent par endroits dans la série. Les niveaux microbrèchiques alternent avec des schistes gris noir à Fucoïdes. Ces schistes se délitent en plaques à patine généralement jaunâtre.

Cet ensemble est bien visible en X = 935,22; Y = 0135,22 et X = 933,21; Y = 135,48. Il paraît correspondre à celui où W. Schrœder (²) a trouvé une Rosaline. En X = 931,90, Y = 135,00, il nous a fourni des Gümbelines, des Textularides, une petite Rosaline.

3. *Flysch III.* — Flysch à dominante calcaire débutant par des calschistes et des schistes sombres contenant de petits bancs très minces (3 à 20 cm) de calcaire microbréchique gris rosé. Vers le haut, la série se charge en niveaux discontinus de calcaire sublithographique gris beige à cachet jurassique. Ce calcaire est fréquemment altéré plus ou moins profondément (auréole d'altération brunâtre).

Les niveaux calcaires de cette série, dans tous les affleurements avoisinant le village des Gets, en particulier en X = 932,76, Y = 135,60 — X = 933,19, Y = 136,48 — X = 934,48, Y = 139,52 — X = 936,72, Y = 137,00, ont livré la faune suivante : *Nannoconus*, *Stomiosphera minutissima*, *Stomiosphera misolensis*, *Stomiosphera mercieri*, petites Globigérines, Radiolaires. D'après M. Durand-Delga, qui a déterminé cette faune, l'association ci-dessus indique un âge tithonique à Berriasien. A cette série sont liés les « roches vertes » de la Rosière (⁴), des Lanches, de la Mouille Ronde, du Crété et quelques affleurements de Radiolarites.

4. *Flysch IV.* — Flysch à dominante schisto-gréseuse, constitué par des bancs, de 3 à 30 cm, de grès calcaires, gris bleu, souvent micacés, bien lités, à éléments de quartz et de rares feldspaths, par des schistes fins beiges à noirs et par quelques passées conglomératiques. Il existe, en outre, plusieurs passées de schistes bariolés, accompagnés de niveaux charbonneux.

Un niveau de grès (X = 932,70, Y = 137,45) nous a fourni des Spicules, des Ostracodes, des Globigérines et des *Globotrunaca linnei*, indiquant un âge Turonien-Sénonien (détermination J. Sigal).

C'est dans la base de cette série que F. Jaffé (³) a trouvé des calcaires fins (datés Cénomanien supérieur par *Globotruncana appenninica*) associés avec des roches vertes.

Cette série, particulièrement développée dans les torrents descendant de la pointe de Chéry vers les Gets, se présente par endroits (torrent de l'Arpettaz) sous le faciès de calcschistes beiges se débitant en plaques.

5. *Flysch V.* — Flysch à dominante schisto-gréseuse formant le sommet de la pointe de Chéry et la Crête du Plenay. Cette série est constituée par des calcschistes beiges, en bancs de 10 à 100 cm, par des grès très micacés

passant parfois à des conglomérats et des microbrèches à ciment calcaire. Au col de Basse (X = 931,34, Y = 140,32), la partie inférieure de cette série, très calcaire (bancs de calcaire sublithographique beige, de 10 à 40 cm), nous a fourni des Globigérines, des Gümbelines et des Rosalines à cachet cénomanien (détermination de J. Sigal). C'est dans cette série que W. Schrœder (2) a signalé quelques traces d'Helminthoïdes.

Les résultats de nos recherches dans le secteur des Gets permettent de distinguer et de *dater* pour la première fois au-dessus de la nappe de la Brèche plusieurs séries à faciès flysch. Les relations tectoniques complexes entre ces séries et leurs rapports avec la nappe de la Brèche seront décrites ultérieurement. La mise en évidence de flyschs d'âges différents au sein d'un ensemble considéré auparavant comme stratigraphiquement homogène pose de plus un problème paléogeographique intéressant l'ensemble de la chaîne alpine; celui-ci donnera lieu à de plus longs développements.

(1) M. Lugeon, *Bull. Carte géol. de France*, 7, n° 49, 1895, 310 pages.

(2) W. J. Schrœder, *La brèche du Chablais entre Giffre et Drance et les roches éruptives des Gets*. (*Thèse* n° 1004, Université de Genève, 1939).

(3) F. Jaffe, *Bull. Suisse Minér. Pétr.*, 35, n° 1, 1955, p. 1.

(4) En ce point, F. Jaffé a découvert des *Coptolithes selevensis* (Paréjas) dans des niveaux calcaires associés à des granites et des brèches ophiolitiques.

(5) R. Chessex, *Ecl. Geol. Helv.*, 52, n° 1, 1959, p. 1.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne et Centre de Recherches géodynamiques de Thonon-les-Bains.*)

BIOLOGIE. — *Rythme des changements de coloration en fonction des conditions d'éclairement chez* Ligia oceanica *L.* Note de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Gabriel Johnson**, transmise par M. Albert Vandel.

Les mélanophores sont sensibles à la lumière réfléchie par le fond : ils s'étalent sur fond noir et se contractent sur fond blanc; de plus ils se contractent pendant la nuit; ce rythme persiste en obscurité totale. Les xanthophores sont au contraire sensibles à la lumière incidente et insensibles au fond : ils s'étalent de jour et se contractent la nuit; ce rythme disparaît en obscurité totale.

Tait (1) fut le premier à observer les changements de coloration chez *Ligia oceanica* L. Il montra que les chromatophores bruns noirs de cette espèce contiennent un pigment qui s'étale sur fond noir et se contracte sur fond blanc. Des faits analogues ont été retrouvés par Smith (2) chez la même espèce, Kleinholz (3) chez *Ligia baudiniana*, Enami (4) et Nagano (5) chez *L. exotica*, Armitage (6) chez *L. occidentalis*. Chez toutes les espèces examinées, à l'exception de *L. oceanica*, ces auteurs ont mis en évidence un rythme nycthéméral, avec étalement du pigment des mélanophores de jour et concentration la nuit. La plupart de ces travaux concernent uniquement les mélanophores. Cependant Armitage rapporte chez *L. baudiniana* l'existence d'un rythme nycthéméral simultané des mélanophores et des xanthophores.

La présente étude a été effectuée sur une population de *Ligia oceanica* de la pointe du Ché (Charente-Maritime).

1. Rythme des changements de coloration en fonction de l'alternance du jour et de la nuit. — *a. Fond noir.* — Chez les ♀ de *L. oceanica* maintenues sur fond noir, les mélanophores s'étalent le jour (indice 5) et se contractent partiellement la nuit (indice 3). Les xanthophores s'étalent le jour (indice 3 à 5) et subissent une contraction la nuit (indice 1 ou 1,5). Chez une ♀ sur 15 ils sont restés contractés jour et nuit (indice 1). Les chromatophores des ♂ offrent le même comportement, mais l'expansion des xanthophores est généralement beaucoup plus faible (indice 2). Un ♂ en période de mue a conservé ses xanthophores constamment contractés.

b. Fond blanc. — Quand on maintient *L. oceanica* sur fond blanc, les mélanophores restent contractés jour et nuit (indice 1 ou 1,5). Cependant certains individus des deux sexes ont présenté des plages latéro-dorsales à mélanophores étalés (indice 2 à 5) de jour. Enfin un ♂ et une ♀ sur 24 individus ont offert une expansion des mélanophores la nuit indice 3 à 4) suivie d'une contraction de jour, dès la 2e nuit chez l'un, à partir de la 5e chez l'autre. Les xanthophores se contractent la nuit, avec maximum vers 22 h (indice 1) et s'étalent le jour (indice 4 à 5). Chez certains individus les xanthophores sont restés presque totalement contractés jour et nuit (1 ♀ sur 12; 1 ♂ sur 10). Chez 2 ♂ et 1 ♀, à une période initiale de contraction totale qui a duré 80 à 85 h, a succédé un rythme normal de dilatation de jour (1 ♂, 1 ♀) ou irrégulier (1 ♂).

2. Comportement chromatique en obscurité totale. — Comme dans le cas précédent les observations ont duré 5 jours et 5 nuits. Chez tous

les individus examinés les xanthophores ont présenté la même réaction : ils sont restés constamment contractés. Les mélanophores ont présenté chez les 7 ♀ observées un rythme très net : ils se sont étalés de jour (indice 5) et se sont contractés au début de la nuit (indice 2 à 3), entre 22 h et 2 h. Ce rythme a persisté chez quatre individus pendant toute la durée des observations. Chez les autres il s'est atténué ou a disparu le 4e jour. 4 ♂ sur 8 ont montré un comportement chromatique comparable à celui des ♀. Chez deux autres, les variations d'indices observées pour les mélanophores ne permettent pas de conclure à l'existence réelle d'un rythme nycthéméral. Enfin les deux derniers ♂ n'ont présenté aucune variation des mélanophores : ceux-ci sont restés étalés pendant toute la durée des observations. L'un d'eux a mué pendant cette période.

3. Comportement chromatique en lumière continue. — La lumière continue a été obtenue avec une lampe fluorescente « Mazda TF 16 W » maintenue à 30 cm de l'animal.

a. Fond blanc. — Sur fond blanc les mélanophores restent contractés chez les individus des deux sexes. Cependant dans un cas sur 22 il a été observé une expansion des mélanophores de jour et une contraction de nuit. Le comportement des xanthophores est très variable : soit dilatation presque constante (4 ♀), soit contraction presque constante (3 ♀ et 7 ♂), soit dilatation de jour et contraction de nuit (3 ♂), soit dilatation de nuit et contraction de jour (2 ♂), soit alternance irrégulière de dilatation et de contraction (2 ♀, 1 ♂).

b. Fond noir. — Le comportement des deux types de chromatophores est très variable : le plus grand nombre d'individus présentent une semi-expansion variable des mélanophores et des xanthophores (5 ♀, 2 ♂); d'autres offrent une expansion des mélanophores et des xanthophores de jour, suivie d'une contraction de nuit (4 ♂, 1 ♀); chez certains les mélanophores sont constamment étalés, alors que les xanthophores présentent une alternance irrégulière d'expansion et de contraction (2 ♂) ou une contraction constante (1 ♂); chez un seul individu ♀ les deux types de chromatophores sont restés constamment contractés.

Discussion des résultats. — L'ensemble de ces résultats permet d'opposer d'une façon nette le comportement des mélanophores à celui des xanthophores. Les mélanophores apparaissent sensibles à la lumière réfléchie par le fond, comme l'ont souligné les auteurs précédents : de jour leur pigment est étalé sur fond noir et contracté sur fond blanc. De plus leur pigment se contracte plus ou moins pendant la nuit, en l'absence de lumière réfléchie, aussi bien sur fond noir et sur fond blanc de nuit, qu'en obscurité totale. Ce fait établit chez *Ligia oceanica* l'existence d'un rythme nycthéméral d'expansion et de contraction du pigment sur fond noir, persistant plus ou moins longtemps à l'obscurité totale.

Cependant, en éclairement continu sur fond noir, chez certains individus, l'adaptation chromatique l'emporte sur la tendance à se contracter de

nuit puisqu'ils conservent des mélanophores à pigment étalé. Chez d'autres au contraire le rythme nycthéméral d'expansion et de contraction du pigment noir persiste. En éclairement continu sur fond blanc c'est l'adaptation chromatique qui l'emporte puisque la presque totalité des individus présente des mélanophores constamment contractés.

Les xanthophores paraissent au contraire sensibles à la lumière incidente et insensibles à la lumière réfléchie par le fond : ils sont étalés de jour et contractés la nuit, aussi bien sur fond noir que sur fond blanc. Ce rythme nycthéméral disparaît en obscurité totale, contrairement à ce qu'Armitage [6] a observé chez *Ligia occidentalis*. L'éclairement continu perturbe le plus souvent leur comportement chromatique, aussi bien sur fond noir que sur fond blanc. Enfin certains individus ne présentent aucune variation des xanthophores, quelles que soient les conditions d'éclairement.

On peut ainsi conclure que les mélanophores constituent la base essentielle de l'adaptation chromatique puisque les mouvements de leur pigment rendent l'animal sombre sur fond noir, clair sur fond blanc et la nuit. Les xanthophores, de jour, ne jouent qu'un rôle passif dans l'adaptation chromatique, par contre, de nuit, leur contraction accroît la translucidité de l'animal.

(1) *J. Physiol.*, 40, 1910, p. 40-41.
(2) *Proc. Roy. Soc. London*, (B), 125, 1938, p. 250-263.
(3) *Biol. Bull.*, 72, 1937, p. 24-36.
(4) *Japan J. Zool.*, 9, 1941, p. 497-514.
(5) *Sc. Rep. Tohoku Univ.* 4th Sec. (Biol.) 18, 1949, p. 167-175.
(6) *Intern. J. Crustacean Res.* 1, 1960, p. 193-207.

VIROLOGIE. — *Propriétés pathogènes et immunigènes du virus aphteux lapinisé passé en série en cultures de tissus.* Note de MM. **Jean Asso**, **Alain Paraf**, **Michel Fougereau**, **Jean Verge**, **Louis Dhennin** et Mme **Léone Dhennin**, présentée par M. Gaston Ramon.

Une souche de virus aphteux de type C ayant subi 250 passages chez le Lapin puis plus de 30 passages en culture de tissu, permet d'obtenir dans ce dernier milieu, dans des conditions standardisées, un vaccin vivant excellent immunigène chez les Bovins.

Notre étude a trait comme précédemment [1], [2] au virus aphteux de type C (Loupoigne). Ce virus ayant subi 250 passages chez le Lapin est adapté à la culture cellulaire de rein de lapin, de porc et de veau. Nous relaterons ici les propriétés du virus obtenu sur rein de lapin.

Culture cellulaire. — Ayant prélevé aseptiquement les reins de lapins âgés d'un ou deux jours, on les coupe en petits morceaux puis on leur fait subir un traitement à la trypsine selon la technique de Dulbecco. La suspension cellulaire, en milieu de Eagle additionné de 10 à 20 % de sérum de veau, après lavage, est titrée et ajustée à 600 000 cellules/ml puis répartie dans des tubes ou des flacons placés à 37° pendant 48 h.

Le virus. — Le virus aphteux passé 250 fois sur lapin est inoculé à des souriceaux âgés de 4 à 5 jours; ceux-ci sont sacrifiés à l'agonie et l'on prépare une suspension de muscles de souriceaux qu'on filtre sur Seitz et qui sert d'inoculum.

La culture du virus sur cellules rénales de lapereaux. — Le surnageant est éliminé et le tapis cellulaire lavé, puis le virus est inoculé sous le volume de 0,5 ml à la dose 10^2 DMM_{50} souriceaux par boîte renfermant 25.10^6 cellules. L'adsorption du virus est réalisée à 37° pendant 30 mn. On ajoute alors du milieu de Eagle contenant 2 % de sérum de veau et l'on place à nouveau les flacons à 37° pendant 18 à 24 h. Les cultures sont alors congelées puis décongelées (pour libérer le virus intracellulaire) et le virus est titré selon différentes techniques, et plus de 30 passages ont ainsi été réalisés en culture de tissu. Le virus aphteux lapinisé ne possède pas de pouvoir cytopathogène macroscopique dans nos conditions expérimentales. La multiplication virale est spécifiquement inhibée par le sérum anti-aphteux de type C.

Les titres obtenus après 18 h de cultures sont de 10^6 DMM_{50} souriceaux et 10^8 DMI_{50} culture de tissu [3].

Pouvoir pathogène du virus de culture de tissu. — A l'égard des rongeurs ce virus se révèle, après plus de 30 passages en cellules rénales, aussi pathogène que le virus lapinisé : le Souriceau et la Souris présentent la même sensibilité (DMM_{50} identique), le Lapin âgé de plus de deux mois se montre

un peu plus résistant et le Cobaye s'avère plus sensible en ce sens que 80 % des animaux inoculés meurent en 8 jours après l'inoculation de virus.

A l'égard des bovins l'action pathogène se modifie entre le 2e et le 12e passage en culture de tissu.

Par titrage sur la langue de bovin selon la technique de Henderson, nous avons obtenu les résultats suivants :

V. Lapinisé	: titre	$10^{2,5}$;	généralisation :	16/21.
V. 2e passage :	»	$10^{2,5}$	»	2/3.
V. 11e »	»	10^{1}	»	1/5.
V. 18e »	»	10^{1}	»	0/6.
V. 30e »	»	10^{1}	»	0/12.

La valeur 10^1 signifie que 1/10e de millilitre de la suspension titrant 10^8 DMI_{50} CT est capable de provoquer l'apparition d'un aphte au point d'inoculation dans 50 % des cas. A partir du 10e passage en culture cellulaire de rein de lapin, les lésions se modifient quant à leur aspect et leur évolution. De plus en plus souvent au fur et à mesure qu'on augmente le nombre de passages, on observe des aphtes de 4 à 5 mm de diamètre, jaunâtres, d'aspect nécrotique, dont la cicatrisation survient en 2 ou 3 jours au lieu de 7 à 15 jours pour les aphtes normaux.

Inoculé par voie intramusculaire aux bovins, 1 ml de la suspension renfermant 10^8 DMI_{50} CT suscite l'apparition d'une lésion très bénigne chez 14 animaux (10 atteints à la langue et 4 à un membre) sur 45 animaux étudiés. Aucun animal n'a présenté de l'inappétence ou une modification de son état général.

Pouvoir immunigène du virus de culture de tissus. — Le virus frais ou après lyophilisation est inoculé à 45 bovins. Les animaux sont éprouvés, en même temps que 11 témoins neufs, 15 jours après l'inoculation du virus vaccin, par deux inoculations intradermiques de 10 000 DMI_{50} de virus C Loupoigne dans la langue. Une semaine après l'épreuve tous les animaux sont abattus et examinés.

Alors que les 11 vaches témoins présentaient des lésions étendues à la langue, aux muqueuses buccales et aux pieds, 39 animaux sur 45 se révélaient parfaitement immunisés, 32 ne présentaient même pas de lésions primaires aux points d'inoculation.

Le virus adapté au Lapin, puis cultivé en cellules rénales de lapin, se révèle donc inoffensif pour le Bœuf et très bon immunigène.

(1) A. Paraf, J. Asso, J. Verge, L. Dhennin et L. Dhennin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1455.

(2) J. Verge, A. Paraf, L. Dhennin et J. Asso, *Bull. O.I.E.*, 53, 1960, p. 619.

(3) DMI_{50} CT, : quantité de virus suffisante pour infecter la moitié des tubes de cultures inoculés.

CANCÉROLOGIE. — *Étude du « facteur de résistance maternel » contre les leucémies spontanées ou provoquées par un extrait leucémique.* Note de MM. **Georges Rudali** et **Pierre Jullien**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les taux des leucémies chez les hybrides F_1, issus des croisements réciproques de souris AkR et R III/f sont différents et laissent envisager un « facteur de résistance maternel » transmis par les mères R III/f. Les hybrides F_1(AkR × R III/f) sont plus sensibles envers l'action leucémogène d'extraits leucémiques de leucoses spontanées AkR, que les hybrides F_1(R III/f × AkR).

Les travaux de Mac Dowell et coll. [1] et de Furth et coll. [2] ont démontré que les femelles de certaines lignées de souris à faible incidence en leucoses spontanées, transmettent à leur descendance un facteur de résistance à cette maladie. Il a été établi qu'il ne s'agit pas d'un phénomène d'hérédité chromosomique, et que la transmission de ce facteur s'effectue pendant la vie intra-utérine et pendant l'allaitement. La nature de ce facteur non chromosomique reste ignorée. Nous nous sommes demandés, si un tel facteur intervient également dans la pathogénie des leucémies provoquées par l'injection d'extraits leucémiques AkR à des nouveau-nés.

Technique expérimentale. — La technique de préparation des extraits fut celle décrite originalement par Gross [3] et qui a été utilisée pour réaliser la « surinfection » des souris AkR [4], [5].

Les animaux furent des hybrides F_1, issus de croisements de souris AkR à haute incidence en leucémie spontanée, et R III/f ne possédant pas l'agent de Bittner et ne présentant que très rarement des carcinomes mammaires et des leucoses.

Environ 400 souriceaux F_1 (AkR × R III/f) et F_1 (R III/f × AkR) reçurent, à l'âge de 24-48 h, en injection sous-cutanée, 0,1 ml d'un extrait leucémique provenant d'une leucose spontanée AkR. La mortalité infantile par cannibalisme fut de 50 % environ. En revanche, celle procédant de maladies intercurrentes au cours des premiers mois de la vie, fut pratiquement nulle. 199 souris, ayant vécu plus de trois mois, furent considérées comme statistiquement valables. La plupart des souris mortes sans leucose vécurent plus de deux ans.

Les 199 souris de ces expériences appartenaient aux quatre lots suivants :

1° 40 F_1 (AkR × R III/f), 21 mâles et 19 femelles, non traités, témoins du groupe 2.

2° 43 F_1 (AkR × R III/f), 22 mâles et 21 femelles, reçurent un extrait leucémique.

3° 55 F_1 (R III/f × AkR), 23 mâles et 32 femelles non traités, témoins du groupe 4.

4° 61 F_1 (R III/f × AkR), 32 mâles et 29 femelles, reçurent l'extrait.

Résultats. — Le tableau I groupe les résultats obtenus. Il en ressort, tout d'abord, que la leucémogenèse spontanée a été différente dans les deux groupes de témoins. D'après ces résultats il semble, par conséquent, que l'organisme des femelles R III/f contiendrait un facteur procurant une protection partielle contre la leucémie. La différence se manifeste pour les fréquences. La latence moyenne relativement brève, observée dans le lot 3 est très probablement fortuite. En effet, une des trois leucémies dans ce groupe survint à l'âge de 120 jours, délai exceptionnellement court.

TABLEAU I.

Groupe.	Nombre de souris.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Latences moyennes (jours).	Date limite pour 50 % des leucoses.
F_1 (AkR × R III/f) témoins....	40	10	25	382	350
F_1 (AkR × R III/f) injectés....	43	30	70	252	180
F_1 (R III/f × AkR) témoins....	55	3	5	283	–
F_1 (R III/f × AkR) injectés....	61	22	36	365	325

Un deuxième fait qui ressort de ces résultats est la sensibilité de ces hybrides à l'action leucémogène des extraits. L'injection augmente le taux des leucémies et diminue leurs latences par rapport aux témoins respectifs. En outre, cette sensibilité semble être plus marquée chez les animaux provenant d'une mère AkR que chez ceux nés d'une R III/f.

Il est, cependant, connu qu'environ 30 % des extraits leucémiques, provenant de leucoses spontanées, sont inactifs ([6]). On a donc envisagé l'éventualité que les résultats figurant dans le tableau I puissent être dus aux conditions particulières de l'expérience, qui a nécessité l'emploi de 17 extraits différents. Le hasard des naissances dans notre élevage a rarement permis d'injecter le même extrait aux deux variétés d'hybrides. En fait, quatre seulement ont pu être utilisés simultanément et être injectés à 27 souris du groupe 2 et à 22 animaux du groupe 4.

TABLEAU II.

Groupe.	Nombre de souris.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Latences moyennes (jours).	Date limite pour 50 % des leucoses.
F_1 (AkR × R III/f)...........	27	19	70	250	175
F_1 (R III/f × AkR)...........	22	11	50	392	355

En réduisant l'expérience à ces 49 animaux on obtient les résultats indiqués dans le tableau II. Ainsi présentés, ils confirment ceux du tableau I. Ils indiquent que les différences observées chez ces deux sortes d'hybrides, du point de vue de leur sensibilité envers les extraits, doivent

être considérées comme réelles. Il est vrai que la différence entre les fréquences se situe à la limite du significatif. Toutefois, l'allongement notable des latences chez les hybrides F_1 (R III/f × AkR), par rapport à ceux du croisement inverse, plaide en faveur de l'existence d'une résistance maternelle envers les leucoses chez celles qui provenaient d'une mère R III/f.

(1) E. C. MacDowell, J. S. Potter et M. J. Taylor, *Cancer Research*, 5, 1945, p. 65.
(2) J. Furth, R. K. Cole et M. C. Boon, *Cancer Research*, 2, 1942, p. 280.
(3) L. Gross, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 27.
(4) G. Rudali, J. F. Duplan et R. Latarjet, *Comptes rendus*, 242, 1955, p. 837.
(5) G. Rudali, J. F. Duplan et R. Latarjet, *Bull. Cancer*, 44, 1957, p. 440.
(6) L. Gross, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 501.

(*Laboratoire de Génétique de la Fondation Curie et de l'Institut du Radium.*)

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1961.

Les textiles scientifiques artificiels et synthétiques, par Charles de Cizancourt. Paris, Opinion économique et financière, 1958; 1 vol. 32 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Quelques aspects du processus de fission nucléaire*, par Francis Netter. Thèse. Rapport C. E. A. n° 1913. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Nouvelle encyclopédie agricole. *Nutrition animale*, par Raymond Jacquot, André-M. Leroy, Henri Simonnet, Frédéric Courvoisier, Maurice Weber et Henri Le Bars. Vol. II : *Données générales sur la nutrition et l'alimentation*. Tome II : *Métabolismes et transits*, par Raymond Jacquot, Henri Le Bars, André-M. Leroy et Henri Simonnet. Paris, J.-B. Baillère, 1961; 1 vol. 24 cm.

Sur les nombres triangulaires carrés, par Waclaw Sierpinski. Extrait du *Bull. Soc. Royale Sciences Liège*, nos 5-6, 1961; 1 extrait 24 cm.

O pewnym zagadnieniu Fermata, par Waclaw Sierpinski, in *Roczniki polskiego Towarzystwa matematycznego; seria* II : *Wiadomosci matematyczne* IV, 1961; 1 extrait 24 cm.

Sur les nombres impairs admettant une seule décomposition en une somme de deux carrés de nombres naturels premiers entre eux, par Waclaw Sierpinski. Extrait de *Elemente der Mathematik*, Band XVI/2, 1961; 1 extrait 24,5 cm.

Co Wiemy a czego nie wiemy o liczbach pierwszych, par Waclaw Sierpinski. Warszawa, Panstwowe zaklady Wydawnictw Szkolnych, 1961; 1 vol. 21 cm.

Radiation chemistry of gases, by Samuel C. Lind, Clarence J. Hochanadel and John A. Ghormley. *American Chemical Society, Monograph series*, n° 151. New-York, Reinhold publishing Co, and London, Chapmann and Hall, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

The nuclear energy industry of the United Kingdom. London, United Kingdom atomic energy authority; second edition, revised, 1961; 1 vol. 24 cm.

Rendiconti Accademia nazionale dei XL. Serie IV. Vol. XI : 83° dalla fondazione. Roma, 1960; 1 vol. 32 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Charles Nicolle et la biologie conquérante, par Germaine Lot. Avant-propos de Jean Rostand. Paris, Éditions Seghers, 1961; 1 vol. 16 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, sous la direction de Paul Pascal. Tome XV : *Uranium et Transuraniens*. Préface de M. Salesse. Deuxième fascicule : *Combinaisons de l'uranium*, sous la direction de R. Caillat et J. Elston, avec la collaboration de Mme Oxley, MM. R. Delmas, J. Dubuisson, F. Duhamel, Mme Gadenne, MM. J. Huré, C. Moranville, P. Perio, J. Petit et A. Raggenbass. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 25,5 cm.

(*A suivre.*)